40
11515 (2
Liebig

# HANDBUCH
DER
# PHARMACIE
ZUM
GEBRAUCHE BEI VORLESUNGEN
UND ZUM
SELBSTUNTERRICHTE FÜR ÄRZTE, APOTHEKER
UND DROGUISTEN

VON
**PHILIPP LORENZ GEIGER.**

---

## ERSTER BAND.
Practische Pharmacie und deren Hülfswissenschaften.

---

Fünfte Auflage,
neu bearbeitet

von
**Dr. JUSTUS LIEBIG,**
Professor an der Universität zu Giessen.

---

Mit Kupfertafeln und Holzschnitten.

---

## Zweite Abtheilung.
Organische Chemie.

---

Mit Grofsherzoglich Badischem Privilegium gegen Nachdruck
und Nachdruckverkauf.

---

**HEIDELBERG,** 1843.
Acad. Verlagsbuchhandlung von C. F. WINTER.
WIEN, bei C. GEROLD.

# HANDBUCH

DER

# CHEMIE

MIT

RÜCKSICHT AUF PHARMACIE

VON

**Dr. JUSTUS LIEBIG,**
Professor an der Universität zu Giefsen.

---

Als neue Bearbeitung des ersten Bandes von Geiger's Handbuch der Pharmacie.

---

## Zweite Abtheilung.
## Organische Chemie.

---

Mit Grofsherzoglich Badischem Privilegium gegen Nachdruck und Nachdruckverkauf.

---

**HEIDELBERG, 1843.**
Acad. Verlagsbuchhandlung von C. F. WINTER.
WIEN, bei C. GEROLD.

Als neue Bearbeitung des ersten Theiles von Geiger's Handbuch

Bayerische Staatsbibliothek München

Zweite Abtheilung.

Organische Chemie.

Mit Grossherzoglich Badischem Privilegium gegen Nachdruck und Nachdruckverkauf.

HEIDELBERG, 18[illegible].

Akad. Verlagsbuchhandlung von C. F. WINTER.

WIEN, bei C. GEROLD.

Bayerische Staatsbibliothek München

# ZWEITER ABSCHNITT.

## *Chemie der zusammengesetzten Radikale.*

### *Organische Chemie.*

§. 1. *Zusammengesetzte Radikale* nennt man gewisse zusammengesetzte Körper, welche die Fähigkeit besitzen, mit einfachen Körpern Verbindungen einzugehen, die sich analog verhalten, wie die Verbindungen zweier einfacher Körper; in denen also die letztern ersetzt, vertreten werden können durch ihre Aequivalente von anderen einfachen Körpern.

§. 2. Die zusammengesetzten Radikale verbinden sich untereinander; sie bilden mit Sauerstoff und Schwefel *Säuren* und *Basen,* manche davon vereinigen sich mit dem Wasserstoff zu *Wasserstoffsäuren.*

§. 3. Alle organische Verbindungen lassen sich in gewisse Gruppen ordnen, deren Anfangspunkt ihr *Radikal* bildet; die einzelnen Individuen dieser Gruppen entstehen durch Verbindung des Radikals mit den einfachen Körpern, und durch Vereinigung dieser neuen zusammengesetzten Körper mit andern Zusammensetzungen.

§. 4. Wenn einer dieser Verbindungen ein oder mehrere ihrer Bestandtheile entzogen wird, so entsteht eine neue Verbindung mit verändertem Radikal. Schwefelcyan zerfällt bei 130° in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Mellon; 4 At. Schwefelcyan $N_8C_8S_8$ zerlegen sich in $S_4C_2 + N_8C_6 + S_4$. Alkohol, welchem 4 At. Wasserstoff entzogen werden, giebt Aldehyd. $(C_4H_{10}O + aq) - H_4 = C_4H_6O + aq$.

§. 5. Wenn in einer sauerstoffhaltigen organischen Verbindung der Sauerstoff ersetzt, vertreten wird durch sein Aequivalent Schwefel, so entsteht eine, der *Sauerstoff*verbindung in ihren Eigenschaften ähnliche, *Schwefel*verbindung des nämlichen Radikals. Alkohol $C_4H_{10}O + H_2O$ giebt Mercaptan $C_4H_{10}S + SH_2$; Cyansäure $Cy_2O + H_2O$ giebt Schwefelcyanwasserstoffsäure $Cy_2S + SH_2$.

§. 6. Wenn der Wasserstoff in einer organischen Verbindung vertreten wird durch sein Aequivalent Chlor oder Sauerstoff, so zerlegt sie sich in eine ähnliche Verbindung oder in mehrere neue Verbindungen eines einfacheren Radikals. Aldehyd giebt mit Chlor, Salzsäure und Chloral: $C_4H_6O + aq$ mit 12 At. Chlor $=$ 1 At. Chloral, $C_4Cl_6O + aq$, und 3 At. $Cl_2H_2$.

Wasserfreier Zucker $C_{12}H_{18}O_9$, in welchem die 18 At. Wasserstoff ersetzt werden durch 9 At. Sauerstoff (bei Behandlung mit übermangansaurem Kali) verwandelt sich in 6 At. Kleesäure. Alkohol, $C_4H_{10}O + aq$, in welchem die 10 At. Wasserstoff ersetzt werden durch 5 At. Sauerstoff, giebt 2 At. Kleesäure.

§. 7. Alle Verbindungen zusammengesetzter stickstofffreier Radikale, wenn sie der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt werden, zerfallen in höhere oder niedere Oxidationsstufen einfacherer Radikale, je nach der Menge des vorhandenen Sauerstoffs. So entsteht durch Behandlung des Alkohols mit oxidirenden Materien Acetal, Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Kleesäure, Kohlensäure und Wasser. Die beiden letzteren sind unter allen Umständen die Endprodukte der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff.

§. 8. Bei dem Zusammenbringen organischer stickstofffreier Verbindungen mit concentrirter oder wasserfreier Schwefelsäure werden sie auf zweierlei Weise zersetzt: entweder entzieht die Säure der Verbindung Wasser, oder Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs wo sie Wasser bilden; in diesem Fall vereinigen sich die übrigen Bestandtheile zu einer oder mehreren neuen Verbindungen (Kleesäure und Schwefelsäure giebt Wasser, Kohlenoxid und Kohlensäure); oder die Säure giebt zu gleicher Zeit Sauerstoff an einen Theil des Kohlenstoffs der Verbindung ab, wodurch ähnliche Produkte neben schwefliger Säure gebildet werden, oder die Säure giebt Sauerstoff an den Wasserstoff der Verbindung ab; in diesem Fall geht sie in Unterschwefelsäure über, welche mit der veränderten organischen Substanz gewöhnlich eine sehr innige Verbindung eingeht.

§. 9. *Hydrate organischer Oxide* von basischen Eigenschaften werden von *Sauerstoffsäuren* in der Art zerlegt, dafs sich die letztere mit dem Oxide verbindet, während das Wasser des Hydrats abgeschieden wird; bei der Einwirkung von *Wasserstoffsäuren* auf dieselben Körper geht dieselbe Zersetzung aber unter Reduktion des Oxids vor sich, es entsteht eine Verbindung des Radikals des Oxids mit dem Radikal der Wasserstoffsäure.

§. 10. Wenn bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine organische Materie nur der Wasserstoff der letzteren hinweggenommen, oxidirt wird, so geschieht es häufig, dafs eine neue Verbindung mit einer niederen Oxidationsstufe des Stickstoffs entsteht, welche allen Kohlenstoff der organischen Substanz enthält.

§. 11. Bei der Einwirkung starker Säuren auf stickstoffhaltige Körper entsteht sehr häufig, durch Hinzutreten der Bestandtheile des Wassers, auf der einen Seite Ammoniak, was sich mit der Säure verbindet, und auf der anderen eine Oxidationsstufe eines neuen Radikals, worin aller Kohlenstoff des stickstoffhaltigen Körpers enthalten ist. (Blausäure und Salzsäure. Oxamid, Harnstoff und Schwefelsäure.)

§. 12. Kalihydrat zerlegt im Schmelzen alle stickstofffreien organischen Körper, und zwar, wenn es in hinreichender Menge angewendet wird, ohne Abscheidung von Kohle; die Produkte, die sich hierbei bilden, sind die nämlichen, welche durch kräftige Oxidationsprozesse hervorgebracht werden;

unter allen Umständen wird hierbei Wasser zerlegt, dessen Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz vereinigt, während sein Wasserstoff frei wird und sich als Gas entwickelt, oder ebenfalls eine neue Verbindung eingeht. Je nach der Temperatur, der die Mischung ausgesetzt wurde, sind die Endprodukte dieser Zersetzung entweder Humussäure, Essigsäure und Kleesäure, oder nur Kohlensäure. (Weinsäure $C_8 H_8 O_{10}$ mit Kalihydrat geschmolzen zerlegt sich in Kleesäure, $2C_2 O_3$, Essigsäure $C_4 H_6 O_3$ und Wasser $H_2 O$.

§. 13. Alle stickstoffhaltigen Körper zerlegen sich beim Kochen mit Kalilauge, oder Schmelzen mit Kalihydrat; die Produkte sind meistens die nemlichen, welche bei der Einwirkung starker Säuren auf dieselben Körper hervorgebracht werden, nur dafs beim Kali das Ammoniak frei wird, während die gebildeten Oxydationsstufen des neuen Kohlenstoffradikals mit dem Kali verbunden bleiben. Manche an Stickstoff sehr reiche Materien verwandeln sich hierbei unter Abscheidung von einem Theil ihres Stickstoffs als Ammoniak, unter Aufnahme von Sauerstoff, in Cyansäure, die, mit Kali vereinigt, der weiteren Zersetzung sich entzieht; in diesem Falle geht die vollständige Zersetzung in Ammoniak und in Kohlensäure vor sich, wenn der geschmolzene Rückstand, in wenig Wasser aufgelöst, gekocht wird.

§. 14. Werden organische Körper der trocknen Destillation unterworfen, so vereinigen sich ihre Bestandtheile, mit oder ohne Abscheidung von Kohle, zu neuen flüchtigen Verbindungen einfacherer Radikale. Je nach der Temperatur wechseln hierbei die Produkte; man kann mehrere Perioden der Destillation unterscheiden. In der *ersten* bilden sich organische Säuren mit einfacherem Radikal, Kohlensäure, Wasser, und brennbare mit Wasser mischbare Flüssigkeiten. In der *zweiten* entstehen Zersetzungsprodukte aus den in der ersten Periode neu gebildeten Körpern; der Sauerstoff der Säuren vereinigt sich wieder mit Wasserstoff und mit Kohlenstoff der nemlichen Materie zu einfacheren Verbindungen, zu Kohlenoxid, Kohlensäure und Wasser; es scheidet sich meistens Kohle ab und der übrige Kohlenstoff und Wasserstoff verbinden sich zu flüssigen oder festen ölartigen Körpern.

In der *letzten* Periode erhält man nur Kohle und luftförmige Körper, meistens Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxid, ölbildendem Gas und Sumpfgas.

Stickstoffhaltige Körper bilden unter denselben Umständen in der ersten Periode Ammoniak, zuweilen auch Cyansäure, in der letzten Cyan oder Blausäure.

§. 15. Wird eine organische Verbindung mit einer starken, durch Glühhitze nicht reducirbaren, Basis derselben Zersetzung unterworfen, so zerlegt sie sich meistens in Kohlensäure, welche mit der Basis verbunden bleibt, und in einen oder mehrere neue Körper. Enthalten die letzteren Produkte

Sauerstoff, so kann ihnen durch neue Destillation mit der Basis dieser Sauerstoff, in der Form von Kohlensäure, zuletzt gänzlich entzogen werden, in der Art, dafs man die übrigen Bestandtheile der Substanz, in der Form von flüssigen, festen oder gasförmigen, Kohlenwasserstoffverbindungen erhält.

*Theorie der organischen Säuren.*

§. 16. Das Verhalten der Verbindungen zusammengesetzter Radikale hat zu einer neuen und veränderten Betrachtungsweise, der chemischen Zusammensetzungen überhaupt, Veranlassung gegeben.

§. 17. Es ist früher (§. 221.) erwähnt worden, dafs wenn ein Körper A sich mit einem andern B in mehreren Verhältnissen vereinigt, dafs die Menge von B in der zweiten Verbindung doppelt, die der dritten dreimal etc., so grofs ist als in der ersten. Diese Erfahrung hat man zu einem für sich bestehenden *Gesetz* erhoben, allein bei näherer Betrachtung ergiebt es sich von selbst, dafs sie eine nothwendige Folge der Proportionen seyn mufs. Wenn sich in der That Blei mit Sauerstoff zu Bleioxid vereinigt, und diese Verbindung besitzt Verwandtschaft zu einer neuen Quantität Sauerstoff, so kann sich mit dem gebildeten Oxid nicht mehr und nicht weniger als ein Aequivalent Sauerstoff oder 2 Aeq. Bleioxid mit 1 Aeq. Sauerstoff verbinden. Aus dieser Betrachtungsweise folgt von selbst, dafs der Sauerstoff in dem Bleihyperoxid auf eine andere Weise gebunden ist, als der in dem Oxid, dafs die Schwefelsäure und das Wasserstoffhyperoxid z. B. mit eben so grofser Wahrscheinlichkeit als Verbindungen von schwefliger Säure mit Sauerstoff, oder von Wasser mit Sauerstoff, angesehen werden können.

Aus dieser Betrachtungsweise folgt ferner, dafs das zweite Atom Sauerstoff in dem Wasserstoffhyperoxid, und das dritte Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure, ersetzt, vertreten werden können durch *Aequivalente* von andern, sowohl einfachen als zusammengesetzten, Körpern. Denkt man sich das dritte Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure ersetzt durch Schwefel, so erhält man die Formel der unterschwefligen Säure; durch Stickstoffoxidgas ersetzt, hat man die Formel der von *Pelouze* entdeckten Nitroschwefelsäure, durch Chlor die von *Regnault* entdeckte Verbindung.

$SO_2 + O$ Schwefelsäure,
$SO_2 + S$ Unterschweflige Säure,
$SO_2 + Cl_2$
$SO_2 + N_2O_2$ Nitroschwefelsäure.

Wird das 2te Atom Sauerstoff in dem Wasserstoffhyperoxid vertreten durch Chlor, so erhält man das Chlorhydrat.

§. 18. Diese Ansicht setzt also voraus, dafs Verbindungen zusammengesetzter Körper mit einfachen Körpern nicht allein möglich, sondern auch wahrscheinlich sind. Wie man

leicht bemerkt, erleidet die Sättigungscapacität der schwefligen Säure keine Veränderung, wenn sie 1 At. Sauerstoff mehr aufnimmt, oder wenn dieser Sauerstoff vertreten wird durch Schwefel, oder durch Stickstoffoxid; an dieser Fähigkeit können mithin diese Materien keinen Antheil haben.

Man hat versucht, diese Ansicht zur Erklärung einiger Erscheinungen anzuwenden, welche manche anorganische Säuren sehr häufig darbieten, wenn sie mit organischen Verbindungen zusammentreffen, und die darin besteht, dafs in die Zusammensetzung der wasserfreien anorganischen Säure eine organische Verbindung aufgenommen wird, ohne ihre sauren Eigenschaften aufzuheben oder ihre Sättigungscapacität zu vermindern. (Naphthalin und Schwefelsäure, Benzol (Benzin) und Schwefelsäure.)

Allein man kennt eine grofse Menge anderer Verbindungen, wo sich diese Erklärungsweise durchaus nicht anwenden läfst. Unter dem Namen *Mandelsäure* kennt man eine Verbindung von Ameisensäure mit Bittermandelöl, $C_2\,H_2\,O_3 + C_{14}\,H_{12}\,O_2$, worin die Sättigungscapacität der Ameisensäure unverändert geblieben ist.

Es ist klar, dafs in diesem Körper das Bittermandelöl einen Bestandtheil der wasserfreien Säure ausmacht, allein eine Vertretung von einem ihrer Elemente durch den hinzugekommenen zusammengesetzten Körper, was die obige Ansicht voraussetzt, findet nicht statt.

Die von dem unsterblichen Entdecker des Kaliums über die Natur der Chlor- und Jod-Säure zuerst aufgestellte Ansicht scheint eine sehr einfache und befriedigende Erklärung dieser und anderer anomaler Erscheinungen abzugeben.

Dehnt man die Ansicht von *Davy* auf alle wasserhaltigen Säuren aus, so lassen sich daraus folgende Gesetze erschliefsen:

*1) Die wasserhaltigen Säuren sind gewisse Verbindungen eines oder mehrerer Elemente mit Wasserstoff, in denen der letztere vertreten werden kann durch Aequivalente von Metallen.*

Die Fähigkeit einer solchen Säure, eine Basis zu neutralisiren, ist hiernach abhängig von diesem ersetzbaren Wasserstoff; wenn man die übrigen Elemente dieser Säuren zusammengenommen das *Radikal* nennt, so hat die Zusammensetzung des Radikals hierauf keinen Einflufs.

*2) Wenn mithin die Menge des Wasserstoffs ausserhalb des Radikals sich vermehrt oder vermindert, so nimmt die Sättigungscapacität in gleichem Grade zu, oder sie nimmt ab.*

*3) Treten zu den Bestandtheilen des Radikals unbestimmte Quantitäten der nemlichen Elemente, oder verschiedener Elemente, während die Menge des ersetzbaren Wasserstoffs die nämliche bleibt, so vergröfsert sich das Gewicht des Atoms der Säure, aber die Sättigungscapacität bleibt unverändert.*

§. 19. *Salze* sind, nach dieser Theorie, entweder Verbindungen von *Metallen* mit *einfachen* Körpern, z. B. die Haloidsalze, oder mit *zusammengesetzten* Körpern, welche die Stelle der einfachen vertreten. Sie können entweder entstehen beim Zusammenkommen des einfachen Körpers mit dem Metall (Chlor und Eisen), oder der Wasserstoffsäure mit einem Metalloxid (Chlorwasserstoff mit Eisenoxidul, Schwefelsäure ($SO_4 + H_2$) mit Eisenoxidul ($FeO$), oder einer Sauerstoffsäure ($SO_3$) mit Metalloxid ($BaO$).

§. 20. Wenn sich eine Wasserstoffsäure mit einem Metalloxid vereinigt, so findet in manchen Fällen keine Reduktion statt, oder das neugebildete Wasser bleibt in der Verbindung; dieses Wasser ist in einer andern Weise gebunden als das Kristallwasser, was sich mit dem Salze vereinigt hat; auf die Siedhitze des Wassers erwärmt verlieren diese Salze das Kristallwasser, allein das aus dem Sauerstoff des Oxids und dem Wasserstoff der Säure entstehende Wasser wird nicht abgeschieden.

§. 21. Die Abscheidung dieses Wassers, und somit eine Reduktion des Oxids und der Wasserstoffsäure, kann in diesen Fällen augenblicklich bewirkt werden durch das Zusammenbringen dieser Salze mit andern, welche die Fähigkeit besitzen, Doppelverbindungen damit einzugehen. Salzsaure Magnesia $Cl_2H_2 + OMg$ giebt mit Salmiak $Cl_2Mg + Cl_2N_2H_8$. Schwefelsaure Magnesia $SO_4H_2 + OMg$ giebt mit Salmiak $SO_4Mg + Cl_2N_2H_8$.

§. 22. Die Fähigkeit einer Base, eine Säure zu neutralisiren, ist nach dieser Theorie nicht allein abhängig von ihrer Stellung in der elektrischen Reihe, sondern zwischen zwei Basen von gleichen basischen Eigenschaften ist bei derjenigen Basis diese Fähigkeit gröfser, welche mit gröfserer Leichtigkeit reducirt werden kann. Das Silberoxid mufs unter allen Basen diese Fähigkeit in höherem Grade besitzen als die andern.

§. 23. Diese Ansicht hebt die Scheidewand auf, welche man zwischen den Haloidsalzen und Sauerstoffsalzen gezogen hat; keine der bekannten Erfahrungen steht mit derselben im Widerspruch, und es ist in der organischen Chemie von besonderer Wichtigkeit, sich mit der Form bekannt zu machen, in der sie uns die Säuren und ihre Verbindungen betrachten läfst, indem sie als Hülfsmittel dienen kann, sich von vielen Erscheinungen Rechenschaft zu geben, worüber die gewöhnliche Ansicht keinen Aufschlufs giebt.

§. 24. Unter dem Hydrat einer Säure verstehen wir in dem Folgenden Verbindungen von 1—2 und 3 *Aequivalenten Wasserstoff* mit gewissen andern Elementen, die, mit einander verbunden gedacht, das *Radikal* der Säure darstellen. Essigsäure-Hydrat ist hiernach eine Verbindung von $H_2$ mit $C_4H_6O_4$. In der Beschreibung der Verbindungen selbst bedienen wir uns aber der gewöhnlichen Bezeichnungsweise.

*Eintheilung der organischen Säuren.*

§. 25. Man theilt die organischen Säuren ein in *einbasische*, *zweibasische* und *dreibasische* Säuren.

§. 26. Die *einbasischen* Säuren verbinden sich in ihren neutralen Salzen mit 1 Aeq. Basis, durch deren Aufnahme 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrate der Säure abgeschieden wird.

Die *Salze* der einbasischen Säuren verbinden sich, zum Theil mit andern derselben Art, zu *Doppelsalzen*, oder mit dem Hydrat der nämlichen Säure zu *sauren Salzen*.

Die *sauren Salze* der einbasischen Säuren zerlegen sich, wenn sie mit löslichen Basen zusammengebracht werden, in zwei oder mehr neutrale Salze, die sich durch Kristallisation von einander trennen lassen, im Fall sie ungleich löslich oder einander nicht isomorph sind.

Die *basischen Salze* der nemlichen Säuren enthalten *zwei* oder mehr Aequivalente Basis, durch deren Verbindung mit einem Atom Säure die nemliche Quantität Wasser ersetzt wird, wie durch *ein* Aeq. Basis.

§. 27. Von den *zweibasischen* Säuren verbindet sich *ein* Atom stets mit *zwei* Aequivalenten fixer Basis, welche in der Säure *zwei* Aeq. Wasser ausscheiden und vertreten. Diese beiden Aeq. Basis können seyn zwei Aeq. eines und desselben Metalloxids, oder zweier Metalloxide, oder 1 Aeq. Metalloxid und 1 Aeq. einer flüchtigen Basis (Wasser oder Ammoniumoxid).

Die *sauren Salze* dieser Klasse enthalten nur 1 At. Säure, woher es kommt, dafs keine Trennung erfolgt, wenn sie mit löslichen andern Basen neutralisirt werden.

§. 28. Die *dreibasischen* Säuren neutralisiren *drei* At. Basis; für jedes Atom fixer Basis, was sich mit der Säure vereinigt, wird 1 Atom Wasser abgeschieden und ersetzt durch 1 Atom Metalloxid.

§. 29. Die *allgemeinen Formeln für die Salze der einbasischen Säuren sind folgende*: (R bedeutet wasserfreie Säure, MO Metalloxid)

$R + H_2O$ Hydrat der Säure.

$R + MO$ neutrales Salz.

$(R + MO) + MO$ basisches Salz.

$(2R + 2MO) + MO$ dto.

$(R + MO) + 2MO$ dto.

$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}mO\\MO\end{matrix}\right.$ Doppelsalze mit zwei Basen.

$\left.\begin{matrix}3R\\3R\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}MO_3\\3MO\end{matrix}\right.$ Doppelsalze mit zwei Basen.

$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}H_2O\\MO\end{matrix}\right.$ saure Salze.

$\left.\begin{matrix}2R\\R\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}2H_2O\\MO\end{matrix}\right.$ saure Salze.

*Allgemeine Formeln für die Salze der zweibasischen Säuren:*

$R + 2H_2O$ Hydrat der Säure.

$R + \left\{\begin{matrix}H_2O\\ MO\end{matrix}\right.$ sog. saures Salz, mit 1 At. fixer Basis.

$R + 2MO$ neutrales Salz.

$R + \left\{\begin{matrix}MO\\ mO\end{matrix}\right.$ neutrales Salz mit zwei Basen.

*Allgemeine Formeln für die Salze der dreibasischen Säuren:*

$R + 3H_2O$ Hydrat der Säure.

$R + \left.\begin{matrix}2H_2O\\ MO\end{matrix}\right\}$ Salz mit 1 At. fixer Basis (einbas. Salz).

$R + \left.\begin{matrix}H_2O\\ 2MO\end{matrix}\right\}$ zweibasisches Salz.

$R + 3MO$ dreibasisches Salz.

$R + \left.\begin{matrix}H_2O\\ MO\\ mO\end{matrix}\right\}$ zweibasisches Salz mit verschiedenen Metalloxiden.

$\left.\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}3MO\\ MO_3\end{matrix}\right.$ Doppelsalz.

§. 30. Die einbasischen Säuren liefern bei der trocknen Destillation nur selten sogenannte Pyrogensäuren, die aber stets, wenn sie gebildet werden, den Charakter von *einbasischen* Säuren besitzen.

§. 31. Die zweibasischen Säuren liefern unter denselben Umständen sehr oft zwei neue einbasische Säuren (Gallussäure).

§. 32. Die dreibasischen Säuren liefern entweder *drei* Atome einer *einbasischen* Säure (Cyanursäure) oder *zwei einbasische* neue Säuren, oder *eine zweibasische* und *eine einbasische* Säure (Meconsäure).

---

§. 33. In dem Folgenden werden die organischen Verbindungen abgehandelt in der Ordnung, wie man sie sich aus einem wirklich existirenden, oder einem hypothetischen, Radikal entsprungen denkt; an eine jede Verbindung reihen sich diejenigen an, die aus der partiellen Zersetzung derselben hervorgehen, so dafs sich demnach von selbst begrenzte Gruppen bilden, deren einzelne Glieder sehr häufig aus andern Radikalen abgeleitet werden können, die mithin zweien und mehr Reihen angehören. Diese Ordnung ist nicht systematisch, allein sie eignet sich zur Auffassung der Veränderungen und Metamorphosen, welche die organischen Materien erleiden, besser wie jede andere.

§. 34. Die bekannten *Säure bildenden Radikale* sind: *gewisse Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff (Kohlenoxide), Cyan, Mellon, Benzoyl, Cinnamyl, Salicyl, Acetyl, Formyl. Basen bildende Radikale* sind *Aethyl, Methyl.*

§. 35. Die Radikale lassen sich eintheilen in *ursprüngliche* und in *abgeleitete* Radikale.

§. 36. Die letzteren entstehen aus ersteren entweder durch Zersetzungen, wie das *Mellon* aus Schwefelcyan oder das *Acetyl* und *Formyl* aus Aethyl und Methyl, oder durch Verdoppelung und Verdreifachung des ursprünglichen Radikals wie das der Cyanursäure und Knallsäure aus Cyan. Höchst wahrscheinlich sind Benzoyl und Cinnamyl ebenfalls abgeleitete Radikale.

## ERSTE ABTHEILUNG.

### I. *Säure bildende organische Radikale.*

1) *Kohlenoxid.* Formeln: CO — $C_2O_2$ — $C_2O$ (S. 315.)

§. 37. In gewissen Verbindungsreihen läfst sich das Kohlenoxid als der Stellvertreter eines einfachen Körpers betrachten; unter diesem Gesichtspunkt betrachtet entsteht durch seine Verbindung mit Sauerstoff die *Kleesäure,* mit Chlor das *Phosgen,* mit Amid das *Oxamid,* und als Zersetzungsprodukt seiner Kaliumverbindung die *Krokonsäure* und *Rhodizonsäure.*

### *Kohlenoxid und Sauerstoff.*

### *Kleesäure.*

Formeln: $2CO + O = C_2O_3$ (Einbasische Säure.) Symb. $\bar{O}$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Kohlenstoff | = 152,87 |
| 3 At. Sauerstoff | = 300,00 |
| 1 At. hypoth. wasserfr. Kleesäure | = 452,87 |
| 1 At. Hydratwasser | = 112,48 |
| 1 At. Kleesäurehydrat | = 565,35 |
| 2 At. Krystallwasser | = 224,96 |
| 1 At. krystallis. Kleesäure | = 790,31 |

*Synonyme.* Sauerkleesäure, Zuckersäure, kohlige Säure, Oxalsäure (Acid. oxalicum, — Sacchari, — carbonosum).

1776 von *Scheele* entdeckt. Mit Eisenoxid im Mineralreich als *Humboldtit,* in sehr vielen Pflanzen, den Gattungen *Oxalis, Rumex* etc., an Kali, in Wurzeln, *Rhabarber, Tormentill, Bistorta, Gentiana, Saponoria, Rumex-Arten* etc., in vielen Flechtenarten, *Parmelia cruposa, Variolariae* etc. an Kalk gebunden; kleesaurer Kalk ist ferner Bestandtheil von *Blasensteinen,* die Kleesäure ist ein Zersetzungsprodukt der *Harnsäure,* sie ist das allgemeinste Produkt der Oxidation stickstofffreier organischer Materien, durch Salpetersäure, oder der nemlichen Materien mit Kalihydrat (*Gay-Lussac*), oder mit übermangansaurem Kali (*Gregory* und *Demarçay*), ferner ein Zersetzungsprodukt des Cyans mit Wasser und Ammoniak.

§. 38. Man erhält die Kleesäure am einfachsten: 1) aus Zucker, oder besser Kartoffelstärke, die man mit 5 Theilen Salpetersäure von 1,42 und 10 Theilen Wasser gelinde erwärmt, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, und bis zur Kristallisation abdampft. Die erhaltenen Kristalle läfst man

auf Papier, oder porösen Ziegelsteinen, trocken werden und reinigt sie durch eine neue Kristallisation. Im Grofsen geschieht die Erwärmung in offenen cylindrischen Töpfen von Steinzeug, welche mit warmem Wasser umgeben sind, im Kleinen in Porzellanschaalen. Aus 12 Th. Kartoffelstärke erhält man 5 Th. Kleesäure. Die Mutterlauge wird mit etwas Salpetersäure versetzt und weiter erwärmt, wodurch man eine neue Kristallisation von Kleesäure erhält. Man fährt auf diese Weise fort bis sie gänzlich aufgearbeitet ist. Diese Methode wird, des wohlfeilen Preises der Salpetersäure wegen, jetzt ausschliefslich im Grofsen angewendet. Anhängende Salpetersäure entfernt man von den Kristallen durch gelindes Erwärmen in einer Porzellanschaale, oder durch mehrmalige Kristallisation. 2) Oder eine Auflösung von saurem kleesaurem Kali wird mit Bleiessig, oder mit einer Auflösung von Schwefelbarium, vollständig gefällt, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen, noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die klar abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Kristallisation abgedampft. Zur Zersetzung des Blei- oder Barytniederschlags nimmt man auf 7 Theile des verbrauchten Sauerkleesalzes 5 Th. Schwefelsäurehydrat, das man mit 10 Th. Wasser verdünnt. Man nimmt $^9/_{10}$ dieser verdünnten Schwefelsäure und trägt nach und nach den feuchten Baryt- oder Bleiniederschlag hinein; es entsteht sogleich schwefelsaurer Baryt oder Bleioxid, während die Kleesäure sich im Wasser löst. Nachdem die Mischung einige Stunden gestanden hat, giefst man die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand mehrmals aus. Die erhaltenen Flüssigkeiten liefern beim Abdampfen Kristalle von reiner Kleesäure; einen möglichen Bleigehalt entfernt man mit Schwefelwasserstoffgas. Auf den Rückstand von schwefelsaurem Bleioxid oder Baryt, welcher noch etwas unzersetzten kleesauren Baryt oder Bleioxid enthält, giefst man das zurückbehaltene Zehntel der verdünnten Schwefelsäure und erwärmt mit Zusatz von Wasser; man erhält daraus noch etwas schwefelsäurehaltige Kleesäure, die man durch Waschen reinigt.

*Erklärung.* Die Entstehung der Kleesäure aus organischen Materien ist eine Folge der Oxidation ihrer Elemente durch den Sauerstoff der Salpetersäure, namentlich geben diejenigen Substanzen eine verhältnifsmäfsig gröfsere Quantität, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs wie im Wasser enthalten; bei Oxidationen in niederer Temperatur entstehen niedrigere Oxidationsstufen, die Kleesäure kann in ihrem wasserfreien Zustande als ein Oxid des Kohlenstoffs angesehen werden. Die Bildung der Kleesäure durch den Sauerstoff des übermangansauren Kali's ist S. 64 erklärt.

Durch Wechselzersetzung von kleesaurem Kali mit Schwefelbarium entsteht Schwefelkalium und kleesaurer Baryt, durch essigsaures Bleioxid, essigsaures Kali und kleesaures Bleioxid; kleesaurer Baryt und Bleioxid werden durch Schwefelsäure in freie Kleesäure und schwefelsaure Salze zersetzt.

§. 39. Die kristallisirte Kleesäure ist eine Verbindung von Kleesäurehydrat mit Kristallwasser; sie bildet farblos durchsichtige, schiefe, rhombische Säulen mit einer oder zwei Flächen zugeschärft, oder abgestumpften Mittelseiten, woraus ungleich sechsseitige Säulen entstehen, mit 2 auch 4 auf den Mittelseitenkanten aufgesetzten Flächen zugeschärft von 1,507 spec. Gew. Ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, wirkt innerlich giftig. (Gegenmittel: kohlensaurer Kalk oder Magnesia alba.) Die Kristalle verlieren in der Wärme, indem sie zerfallen, 28 p. c. Kristallwasser (2 Atome), es bleibt das Hydrat der Kleesäure.

In offenen Gefäfsen auf 180° rasch erhitzt, schmilzt die Kleesäure und giebt ihr Kristallwasser ab, ein Theil davon zersetzt sich, ein anderer verflüchtigt sich als Hydrat in weifsen stark reizenden Dämpfen, die als wollige kristallinische Masse die Oberfläche der schmelzenden Säure bedecken. In einer Retorte auf 155° erhitzt, zerlegt sie sich vollständig in Kohlenoxidgas, Kohlensäure und Ameisensäure, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt zerlegt sie sich vollständig in Kohlensäure und Wasser. Man kann die wasserfreie Kleesäure auch betrachten als eine Verbindung von 1 At. Kohlenoxid $C + O$
mit 1 At. Kohlensäure $C + 2O$

$$C_2 + O_3$$

was die Zersetzung derselben in gleiche Volumina Kohlenoxid und Kohlensäure erklärt, wenn sie, oder eines ihrer Salze, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird. Diese Zersetzung findet statt, ohne dafs sich die Säure schwärzt, und ohne Entwickelung eines andern Gases; sie giebt ein wichtiges Erkennungs- und Unterscheidungsmittel der Kleesäure und ihrer Verbindungen von andern ab. Beim Erwärmen mit Braunstein, oder andern Hyperoxiden, werden diese zu Oxiden oder Oxidulen reducirt, die sich mit einer Portion der Säure verbinden, während der abgegebene Antheil Sauerstoff eine andere Portion Kleesäure in Kohlensäure verwandelt. (Mittel, um aus dem Volumen der gebildeten Kohlensäure den Sauerstoffgehalt dieser Oxide zu bestimmen.)

Die kristallisirte Kleesäure löst sich in 8 Th. Wasser von 15°, in ihrem gleichen Gewichte kochenden, und in 4 Th. Weingeist von 15°.

*Prüfung auf ihre Reinheit.* Die Kleesäure mufs farblos seyn und darf Papier nicht zerfressen (Salpetersäuregehalt), an der Luft nicht feucht werden, der Niederschlag, den sie mit Barytsalzen bildet, mufs sich in Salpetersäure vollkommen lösen; enthält sie Bleioxid, so wird sie mit Hydrothionsäure geschwärzt; sie mufs beim Erhitzen sich ohne Rückstand verflüchtigen.

*Anwendung.* Die Kleesäure und ihre löslichen Salze sind in der analytischen Chemie wichtige Entdeckungs- und Scheidungsmittel des Kalks.

§. 40. In den neutralen kleesauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der wasserfreien Säure wie 1 : 3. Wenn man den Sauerstoff des Metalloxids zu dem der Säure rechnet, so hat man Kohlensäure und Metall. Sehr viele kleesaure Salze, deren Basis ein leicht reducirbares Metalloxid ist, zerlegen sich in der Hitze in reine Kohlensäure und Metall (kleesaures Silberoxid unter schwacher Verpuffung). Die alkalischen kleesauren Salze entwickeln in der Hitze Kohlenoxidgas, während kohlensaure Alkalien zurückbleiben. Viele Metalloxide, mit kleesauren Metalloxiden zusammenerhitzt, werden durch das freiwerdende Kohlenoxidgas zu Metall reducirt. Alle kleesauren Salze entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, ohne sich zu schwärzen, Kohlensäure und Kohlenoxidgas; es giebt *neutrale* und *saure kleesaure Salze;* die letztern enthalten doppelt, zuweilen viermal, so viel Säure wie die ersteren.

*Kleesaures Ammoniak, neutrales,* $\overline{O}, N_2H_8O + aq = \overline{O}, Am + 2aq$, erhält man durch Sättigung der reinen Kleesäure mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak, oder durch Zerlegung von kleesaurem Bleioxid mit Schwefelammonium, und Verdunsten der Lösungen zur Kristallisation.

Man kann es auch durch Neutralisation des vierfach kleesauren Kali's mit kohlensaurem Ammoniak gewinnen, wobei die erste Kristallisation aus kleesaurem Ammoniak besteht, was man von einem Kaligehalte durch mehrmalige Kristallisation vollkommen reinigt; die Mutterlauge enthält neutrales kleesaures Kali.

Dieses Salz kristallisirt in langen, farblos durchsichtigen Prismen, deren Kernform die grade rhombische Säule ist, von salzig stechendem Geschmack, ist schwieriger löslich als die Kleesäure, verwittert an warmer Luft und verliert 12,6 p. c. Kristallwasser. Dient als Scheidungsmittel des Kalks von der Bittererde und im Allgemeinen als Fällungsmittel des Kalks. In der Hitze liefert es als das merkwürdigste Zersetzungsprodukt das *Oxamid*. Dampft man eine Auflösung dieses Salzes mit Chlorkalium, Chlornatrium ab und glüht den trocknen Rückstand, so entwickelt sich Salmiak und ein Theil der Alkalimetalle wird in kohlensaures Salz verwandelt. *v. Kobell.*

*Das saure kleesaure Ammoniak*, $\overline{O}_2$, Am $H_2O$ + 2aq, ist schwieriger löslich als das neutrale. Die Kleesäure bildet ferner mit Ammoniak ein vierfach saures Salz.

### *Kleesaures Kali.*

a) *Einfach (neutrales) kleesaures Kali.* (Kali oxalicum, Oxalas kalicus seu Potassae.)

Formel: $\overline{O}$, KO + aq.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kleesäure | = | 452,87 |
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. kristallisirtes kleesaures Kali | = | 1155,27 |

§. 41. Das einfach kleesaure Kali erhält man durch Neutralisation des (im Handel vorkommenden) sauren Salzes, oder der Kleesäure durch kohlensaures Kali, und Abdampfen bis zur Kristallisation. Seine Eigenschaften sind: es kristallisirt in farblos durchsichtigen, rhombischen, ungleich sechsseitigen Säulen mit zwei Flächen schief zugeschärft, ist luftbeständig, verliert bei 160°, indem es undurchsichtig wird, 9,7 proc. Wasser, schmeckt stechend salzig, ist in 3 Th. Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

Beim Zusammenschmelzen organischer Materien, Papier, Weinstein etc. mit Kalihydrat entsteht dieses Salz ebenfalls.

b) *Zweifach (saures) kleesaures Kali.* (Kali bioxalicum.)

Formel: $\overline{O}_2$, KO + 3aq.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. wasserfreies kleesaures Kali | = | 1042,79 |
| 1 At. Kleesäurehydrat | = | 565,35 |
| 2 At. Wasser | = | 224,96 |
| 1 At. krist. zweifach kleesaures Kali | = | 1833,10 |

*Synonyme.* Sauerkleesalz, Kleesalz. (Oxalium, Sal Acetosellae, Bioxalas kalicus.)

§. 42. Dieses Salz wird im Grofsen durch Sättigen von einem Gewichtstheil kristallisirter Kleesäure mit kohlensaurem Kali und nachherigen Zusatz von einem gleichen Gewichtstheil kristallisirter Kleesäure und Kristallisation dargestellt. (Früher durch Auspressen des Sauerklee's, Klären des Saftes mit Eiweifs oder Milch, und Abdampfen zur Kristallisation.)

§. 43. Die Eigenschaften des doppelt kleesauren Kali's sind: es kristallisirt in durchscheinenden, farblosen, schiefen, rhombischen Säulen, schmeckt und reagirt stark sauer, wirkt *giftig*, löst sich in 40 Th. kaltem, in 6 Th. kochendem Wasser; unlöslich in Weingeist.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Mufs beim Erhitzen schmelzen und zersetzt werden, ohne brenzlichen Geruch zu geben, und einen grauen, keinen schwarzen Rückstand hinterlassen. Beigemischter Weinstein wird durch einen kohligen Rückstand und den eigenthümlichen brenzlichen Geruch beim Glühen erkannt; saures schwefelsaures Kali durch die gewöhnlichen Reagentien auf Schwefelsäure. Wenn von zwei gleichen Gewichtstheilen dieses Salzes der eine Theil geglüht und der Rückstand (kohlensaures Kali) der Auflösung des andern hinzugesetzt wird, so mufs diese Auflösung alle saure Reaction verlieren; geschieht dies nicht, so ist es kein doppelt kleesaures Kali, sondern das folgende Salz, was unter diesem Namen gegenwärtig ausschliefslich im Handel vorkommt.

*Anwendung.* Dient zur Darstellung des *pulv. Nitri oxalici pharmacop. suecic.* Wird zum Ausmachen von Flecken, die von Metallsalzen (Tinte etc.) herrühren, wie das folgende, angewendet.

c) *Vierfach kleesaures Kali.* (Kali quadroxalicum.)

Formel: $\bar{O}_4$, KO + 7aq.

| | |
|---|---|
| 1 At. wasserfreies kleesaures Kali | = 1042,79 |
| 3 At. Kleesäurehydrat | = 1696,05 |
| 4 At. Wasser. | = 449,92 |
| 1 At. vierfach kleesaures Kali | = 3188,76 |

*Synonyme.* Quadroxalas kalicus. Kommt im Handel als doppelt kleesaures Kali vor.

§. 44. Aus einer Auflösung des doppelt kleesauren Kali's in Salzsäure, kristallisirt vierfach kleesaures Kali; wird im Grofsen durch Sättigen von 1 Th. kristallisirter Kleesäure mit kohlensaurem Kali und Hinzufügen von 3 Th. krist. Kleesäure bereitet.

§. 45. Die Eigenschaften des vierfach kleesauren Kali's sind: es kristallisirt in farblos durchsichtigen, schiefen Octaedern, an welchen zwei Ecken abgestumpft sind; ist in Wasser schwerer löslich wie das doppelt kleesaure, verliert bei 128° 4 At. Wasser (14 p. c.), in höherer Temperatur verflüchtigt sich Kleesäure unter Zersetzung.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Verhält sich in der Wärme dem doppelt kleesauren Kali ähnlich; werden drei Gewichtstheile durch Glühen in kohlensaures Kali verwandelt und zu einer Auflösung von 1 Gewichtstheil des Salzes gesetzt, so erhält man neutrales kleesaures Kali.

*Kleesaures Natron* $C_2O_3$, NaO ist das schwerlöslichste unter allen Natronsalzen; läfst sich nur schwierig in deutlichen Kristallen erhalten und ist stets wasserfrei; es bildet mit Kleesäure ein doppeltsaures, aber kein vierfachsaures Salz.

*Kleesaurer Kalk*, $C_2O_3$, CaO + 2aq, findet sich in vielen Flechten, das harte feste Skelett derselben bildend, so dafs man manche, namentlich *Variolaria communis* (Porophora pertusa M.), benutzen kann, um Kleesäure daraus darzustellen, wiewohl ohne besondern Vortheil. Die gepulverte Flechte wird nach *Braconnot* mit 1/3 concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem Gewichte Wasser verdünnt ist, 1/2 Stunde gekocht,

kochend heifs von dem gebildeten Gyps getrennt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Die gewonnenen Kristalle sind kalkhaltig und können nur zur Darstellung von löslichen kleesauren Salzen benutzt werden. Die Unlöslichkeit des kleesauren Kalks im Wasser und Essigsäure, und seine Löslichkeit in Salpeter- und Salzsäure, unterscheidet ihn wesentlich von andern Niederschlägen; man benutzt diese Eigenschaften, indem man die kleesauren Alkalien als vortreffliche Mittel anwendet, um Kalk in Auflösungen zu entdecken, aus denen vorher alle sonst fällbaren und durch andere Mittel scheidbaren Metalloxide entfernt sind; namentlich dienen diese kleesauren Salze, um Kalk von Bittererde zu trennen, welche letztere lösliche kleesaure Doppelsalze bildet; der Kalk wird umgekehrt benutzt, um Kleesäure zu entdecken, doch ist hier zu beachten, dafs aus einer Auflösung, welche Chromoxid, Eisenoxid und Manganoxid enthält, die Kleesäure von Kalksalzen nur unvollständig gefällt wird.

Frisch niedergeschlagen ist der kleesaure Kalk ein blendend weifses, flockiges Pulver, unlöslich in Essigsäure, leichtlöslich in überschüssiger Salpeter- und Salzsäure; hinterläfst, ohne sich bemerkbar zu schwärzen, nach dem Glühen kohlensauren Kalk, aus dessen Gewicht die Kleesäure oder der Kalk berechnet wird.

*Kleesaure Bittererde, Zinkoxid* und *Manganoxidul* haben eine dem Kalksalz analoge Zusammensetzung. *Kleesaurer Baryt* enthält $\overline{O}$, BaO + aq. Die Zusammensetzung dieser Salze ist aus der Untersuchung *Graham's* entnommen worden.

*Kleesaures Chromoxid-Kali.* $\overline{O}_3$, $Cr_2O_3$ + 3 $\overline{O}$, KO + 6 aq. — Entdeckt von *Gregory*. Man erhält dieses Salz durch Auflösung in der Wärme von 1 Th. saurem chromsaurem Kali, 2 Th. saurem kleesaurem Kali und 2 Th. kristallisirter Kleesäure in 1 Th. Wasser und Abdampfen, wo das Salz kristallisirt. Die Auflösung geht unter starker Kohlensäureentwicklung vor sich, indem ein Theil der Kleesäure beim Uebergang der Chromsäure in Chromoxid durch Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt wird. Die Kristalle dieses Salzes sind schwarz, bei durchfallendem Licht kornblumenblau, die Auflösung ist in reflectirtem Lichte grün, in durchfallendem roth; enthält 1 At. kleesaures Chromoxid, $\overline{O}_3$, $Cr_2O_3$, in Verbindung mit 3 At. kleesaurem Kali und 6 At. Wasser. Alkalien fällen aus seiner Auflösung nur einen Theil Chromoxid, und Kalksalze bringen darin nur einen sehr geringen Niederschlag von kleesaurem Kalk hervor.

## *Kohlenoxid und Chlor.*

### *Chlorkohlenoxid.* Formel: CO, $Cl_2$

| | |
|---|---|
| 1 At. Kohlenoxid | = 176,435 |
| 1 Aeq. = 2 At. Chlor | = 442,650 |
| 1 At. Chlorkohlenoxid | = 619,085 |

*Synonyme.* Phosgen. Chlorkohlensäure. Acidum chloroxicarbonicum.

Von *E. Davy* entdeckt. Gleiche Volumina wasserfreies Kohlenoxidgas und Chlorgas vereinigen sich miteinander im Sonnenlicht nach wenigen Minuten, im Tageslicht nach einigen Stunden, zu einer gasförmigen Verbindung von der Hälfte des Volumens ihrer Bestandtheile.

*Eigenschaften.* Farbloses Gas von erstickendem, unangenehmen Geruch, reizt die Augen zu heftigem Thränen, von 3,399 spec. Gewicht, löst sich in Wasser unter Zersetzung und Bildung von Kohlensäure und Salzsäure. Viele Metalle, darin erhitzt, entziehen ihm das Chlor unter Bildung von Chlormetallen und Zurücklassung des Kohlenoxidgases, bei Anwendung wasserfreien Zinkoxids entsteht Kohlensäure und Chlorzink. Phosphor und Schwefel lassen sich darin ohne Veränderung sublimiren. Zerlegt sich mit Alkohol auf eine eigenthümliche Weise, verbindet sich mit Ammoniak zu einem weifsen, festen, kristallinischen Körper, der in der Hitze flüchtig und sublimirbar, an feuchter Luft zerfliefslich ist, ohne

Reaction auf Pflanzenfarben, von stechendem, salzigem Geschmack. Diese Verbindung wird beim Zusammenbringen von Chlorkohlenoxydgas mit wasserfreiem Ammoniakgas erhalten, wo sich 1 Vol. des ersteren mit 4 Vol. des anderen verbinden. Seine Zusammensetzung mufs mithin durch die Formel $CO, Cl_2 + N_4 H_{12}$ ausgedrückt werden. Das Chlorkohlenoxid kann als Kohlensäure betrachtet werden, worin 1 At. Sauerstoff ersetzt ist durch ein Aeq. Chlor. Beim Hinzutreten der Bestandtheile eines Atoms Wasser zerlegt es sich in 1 At. Kohlensäure und 1 Aeq. Salzsäure. Dieselbe Zersetzung erfährt die Ammoniakverbindung, wenn sie mit starken Mineralsäuren zusammengebracht wird.

## *Kohlenoxid und Amid.*

### *Oxamid.* Formel: $C_2 O_2 + N_2 H_4$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Kohlenoxid | = 352,870 |
| 1 Aeq. Amid | = 201,999 |
| 1 At. Oxamid | = 554,869 |

Die Natur dieses Körpers wurde von *Dumas* zuerst erforscht; von *Bauhof* zuerst bei Einwirkung von Kleesäure auf Alkohol erhalten.

Bildet sich bei Destillation von Ammoniaksalzen mit kleesauren Salzen, oder von kleesaurem Ammoniak, am reinsten durch Zersetzung des kleesauren Aethers (s. d.) mit wäfsrigem Ammoniak.

Die Eigenschaften des Oxamids sind: es stellt ein blendend weifses kristallinisches, in Weingeist, Aether und kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser wenig lösliches Pulver dar, geruch- und geschmacklos, wird durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht verändert, durch concentrirte in der Wärme leicht in Kleesäure und Ammoniak. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Wasser, Kohlenoxid, Blausäure, Cyansäure und Ammoniak, welche beide letzteren sich mit einander zu Harnstoff verbinden.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Oxamids mit der des kleesauren Ammoniaks, so ergiebt sich eine Erklärung seiner Bildung und seiner Zersetzungen von selbst. Die Formel des kleesauren Ammoniaks ist

$C_2 N_2 H_6 O_3 + 2 aq.$ Zieht man davon ab die Bestandtheile des Oxamids

$C_2 N_2 H_4 O_2$ so bleibt übrig

$H_2 O + 2 aq$

Das Oxamid entsteht mithin aus diesem Salz, indem sich von den Bestandtheilen des wasserfreien kleesauren Ammoniaks 1 At. Wasser trennt. Der Oxaläther ist eine Verbindung von wasserfreier Kleesäure mit Aether; mit wäfsrigem Ammoniak zusammengebracht wird diese Verbindung augenblicklich zerlegt, die Oxalsäure giebt 1 At. Sauerstoff ab an 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks, die zusammen Wasser bilden, was sich mit dem Aether zu Alkohol vereinigt; es bleibt auf der einen Seite Kohlenoxid $C_2 O_2$ und auf der andern Amid $N_2 H_4$, die sich zusammen zu Oxamid verbinden.

Wenn das Oxamid mit Alkalien, die sich mit der Kleesäure, oder mit Säuren, die sich mit dem Ammoniak zu verbinden vermögen, erwärmt wird, so tritt 1 At. Wasser zu seinen Bestandtheilen, und es zerlegt sich in Kleesäure und Ammoniak. Dies geschieht selbst, wenn Oxamid mit Wasser, unter einem höheren Druck, einer Temperatur über 100° ausgesetzt wird. Die Zersetzungsweise des Oxamids mit Säuren ist deshalb merkwürdig, weil sie Licht zu verbreiten scheint über gewisse Veränderungen, welche viele organische Materien, namentlich Stärke, Holz und Rohrzucker, bei Einwirkung verdünnter oder starker Mineralsäuren erfahren. Eine sehr kleine Menge Oxalsäure z. B. reicht hin, um unendliche Mengen Oxamid in neutrales kleesaures Ammoniak zu zerlegen, in der Art, dafs diese Oxalsäure nach der Verwandlung unverändert übrig bleibt; wäre das neue Produkt (kleesaures Ammoniak) durch Alkalien in diese Bestandtheile nicht zerlegbar, so würde man diese Art der Zersetzung zu den sog. katalytischen Wirkungen zählen müssen.

## *Kohlenoxid und Kalium.*

***Rhodizonsäure.*** Formel der hypothetisch wasserfreien Säure: $C_7O_7$.

| | | |
|---|---|---|
| 7 At. Kohlenstoff | = | 535,045 |
| 7 At. Sauerstoff | = | 700,000 |
| 1 At. Rhodizonsäure | = | 1235,045 |

Von *L. Gmelin* entdeckt, von *Heller* als eine eigenthümliche Säure nachgewiesen.

Wenn Kalium in einem Strom trocknen Kohlenoxidgas zum Schmelzen erhitzt wird, so wird das Gas in großer Menge absorbirt, das Kalium verflacht sich auf der Oberfläche der Glasröhre, wird grün, und zuletzt bleibt eine schwarze poröse Masse, welche warm an die Luft gebracht sich entzündet und mit Wasser übergossen sich mit heftiger Entwickelung eines brennbaren Gases auflöst; mit Wasser befeuchtet entzündet sie sich. Die Auflösung in Wasser ist roth und enthält rhodizonsaurés Kali. In beträchtlicher Menge erhält man die Verbindung des Kaliums mit Kohlenoxid als Nebenprodukt bei der Bereitung des Kaliums, wo sie sich aus dem sich dabei entwickelnden Gase in der Form eines grauen Pulvers absetzt, was leicht gesammelt werden kann. An feuchter Luft zieht dieses Pulver langsam, ohne sich zu entzünden, Wasser an und wird zu rhodizonsaurem Kali von scharlachrother Farbe; durch Behandlung desselben mit Alkohol, in dem es nicht löslich ist, kann ihm das freie Kali entzogen werden. Die Untersuchungen von *Heller* zeigen, dafs dieses Kalisalz eine eigenthümliche Säure enthält, welche nach den Analysen von *Thaulow*, wenn man sich das Kali durch ein Aequivalent von Wasser ersetzt denkt, nach der Formel $C_7H_6O_{10}$ oder aus $C_7O_7 + 3aq$ zusammengesetzt ist, mithin aus Kohlenstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Kohlenoxid in Verbindung mit 3 At. Wasser. Das Kalisalz ist nach der Formel $C_7O_7 + 3KO$, das Bleisalz nach der Formel $C_7O_7 + 3PbO$ zusammengesetzt. Bei der Abscheidung der Säure aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff wird sie zersetzt; mit ätherschwefelsaurem Kali verunreinigt erhält man sie bei Zersetzung des Kalisalzes vermittelst einer Mischung von Schwefelsäure mit Weingeist, alle ihre Verbindungen sind roth gefärbt, im trocknen Zustande oft grün metallisch glänzend.

Merkwürdig ist die Zersetzung des rhodizonsauren Kali's, wenn seine Auflösung im Wasser erhitzt wird; ohne Gasentwickelung verwandelt es sich hierbei in freies Kali, kleesaures Kali und in das Kalisalz einer neuen Säure, von *L. Gmelin*, dem Entdecker derselben, *Krokonsäure* genannt.

## *Krokonsäure.*

Formel der hypothetisch wasserfreien Säure in dem Kalisalz: $C_5O_4$.
Wahrscheinliche Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure: $C_5O_5H_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 5 At. Kohlenstoff | = | 382,175 |
| 4 At. Sauerstoff | = | 400,000 |
| 1 At. Wasser | = | 112,480 |
| 1 At. Krokonsäure | = | 894,655 |

Die rothgelbe Auflösung des rhodizonsauren Kali's wird beim Erhitzen und Abdampfen pomeranzengelb, und setzt lange, sehr glänzende, gelbe Nadeln von krokonsaurem Kali ab; aus der alkalischen Flüssigkeit kristallisirt zuletzt neutrales kleesaures Kali.

Zur Darstellung der Krokonsäure wird das Kalisalz in Wasser gelöst, mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt und abgedampft; aus dem trocknen gelben Rückstand zieht Wasser die reine Krokonsäure aus. Sie ist gelb, leicht kristallisirbar, schmeckt und reagirt stark sauer, in Wasser und Weingeist löslich; all ihre Salze sind gelb und, bis auf das Ammoniaksalz, im Weingeist unlöslich.

*Krokonsaures Kali* $C_5O_4$, $KO + 2aq$ kristallisirt in langen, pomeranzengelben, 6 und 8seitigen Prismen, von salpeterartigem Geschmack;

ist neutral gegen Pflanzenfarben, verliert bei gelinder Wärme 15 p. c. = 2 At. Wasser und wird citrongelb; verglimmt beim Erhitzen, ohne brenzlichen Geruch, zu einem Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle, unter Entweichung von Kohlenoxidgas und Kohlensäure; wird durch Chlor und Salpetersäure unter gelindem Aufbrausen und Bildung, nicht weiter untersuchter, besonderer kristallinischer Salze zersetzt.

Die Verbindung des Kaliums mit Kohlenoxid enthält keine Rhodizonsäure; sie wird erst gebildet wenn die Kaliumverbindung mit Wasser zusammenkommt. Die Entwickelung eines wasserstoffreichen Gases beweist, dafs das Kalium darin in nicht oxidirtem Zustande enthalten ist. Wenn man die Kaliumverbindung durch die Formel $C_7O_7 + 3K$ ausdrückt, so ist rhodizonsaures Kali $C_7O_7 + 3KO$, was durch Zerlegung von drei Atomen Wasser gebildet wurde. Die Zersetzung scheint übrigens nicht ganz so einfach zu seyn, da nach den Versuchen von *E. Davy* das freiwerdende Gas nicht reines Wasserstoffgas, sondern ein neues Gas ist, was sich durch seine Eigenschaft, sich mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich, unter Absatz von Kohle, zu entzünden, von den bekannten wesentlich unterscheidet.

*Rhodizonsaures Kali* $C_7O_7 + 3KO$ enthält die Elemente von 1 At. kleesaurem Kali $C_2O_3 + KO$, 1 At. krokonsaurem Kali $C_5O_4 + KO$ und von freiem Kali $KO$, was seine Zersetzung hinreichend erklärt.

Krokonsäure kann als eine Verbindung von Kohlenoxid mit Wasserstoff $C_5O_5 + H_2$ betrachtet werden, und steht in dieser Form einer andern merkwürdigen Säure sehr nahe, nemlich der Honigsteinsäure, die sich wie eine Verbindung eines ähnlichen Radikals mit Wasserstoff in allen ihren Verbindungen verhält.

## *Honigsteinsäure* (*Acidum melliticum.*) Formel: $C_4O_4 + H_2$.

| | |
|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff | = 305,74 |
| 3 At. Sauerstoff | = 300,00 |
| 1 At. Wasser | = 112,48 |
| 1 At. Honigsteinsäure | = 718,22 |

Von *Klaproth* entdeckt. — Bildet in Verbindung mit Thonerde ein, sehr selten vorkommendes, Mineral den *Honigstein.* Die Honigsteinsäure läfst sich am besten, nach *Wöhler*, aus dem honigsteinsauren Bleioxid durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure gewinnen. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen ein weifses, wenig kristallinisches, Pulver, was im Weingeist sich löst und daraus beim langsamen Verdampfen in sternförmig vereinigten Nadeln kristallisirt. Die wässerige Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer. Die trockne Honigsteinsäure wird beim Kochen mit Salpeter- und Schwefelsäure nicht verändert, beim Kochen mit Weingeist scheint sie damit eine eigenthümliche Verbindung einzugehen. Sie verbindet sich mit den Basen zu den *honigsteinsauren Salzen.* Die Salze der Alkalien sind löslich und kristallisirbar, die der andern Metalloxide schwer- oder unlöslich. Die allgemeine Formel der bei 100° getrockneten honigsteinsauren Salze ist:

$$C_4O_4H_2 + MO$$

Beim Erhitzen für sich werden sie zerstört. Das Silbersalz erleidet vorher eine besondere Veränderung. Auf 180° erwärmt trennt sich von diesem Salz 1 At. Wasser, und seine Zusammensetzung ist alsdann $C_4O_4Ag$. Da die Silbersalze bei 100° getrocknet kein Wasser zurückbehalten, so ist es ausserordentlich wahrscheinlich, dafs der Wasserstoff der Säure sich bei dieser Temperatur mit dem Sauerstoff des Silberoxids zu Wasser verbindet, so dafs es in eine Verbindung von Silber mit Kohlenoxid $C_4O_4$ übergeht, welches letztere demnach die Stelle von Chlor oder eines andern Salzbilders vertritt. Man kann daraus durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure unveränderte Honigsteinsäure wieder gewinnen.

Man kann übrigens auch das Silbersalz bei dieser Temperatur als eine Verbindung von Silberoxid AgO mit einer Säure $C_4O_3$ betrachten, die also von der Kleesäure darin verschieden ist, dafs sie doppelt soviel Kohlenstoff enthält.

*Honigsteinsaures Ammoniak*, $C_4O_4H_2 + N_2H_6$, erhält man durch Digestion von Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak, wobei sich dieses Salz auflöst unter Zurücklassung von Thonerdehydrat; es kristallisirt in zweierlei Formen, wahrscheinlich bedingt durch einen ungleichen Wassergehalt. Beide haben als Grundform ein rhombisches Octaeder. Die Kristalle sind grofs, glänzend durchsichtig, sie werden an der Luft undurchsichtig milchweifs. Liefert bei der trocknen Destillation blausaures Ammoniak und ein smaragdgrünes Sublimat.

*Honigsteinsaures Bleioxid*, $C_4O_4H_2$, PbO, entsteht durch Vermischen von Honigsteinsäure mit essigsaurem Bleioxid, oder honigsteinsaurem Ammoniak mit einem Bleisalz; voluminöser, weifser Niederschlag wird beim Auswaschen und Trocknen zu einem schweren kristallinischen Pulver.

*Honigsteinsaure Thonerde*, $3C_4O_4H_2 + Al_2O_3$. Der natürlich vorkommende Honigstein findet sich in einem Braunkohlenlager in Sachsen, auf Braunkohle aufgewachsen, in durchsichtigen honiggelben Octaedern. Ist unlöslich in kaltem, zersetzbar in heifsem Wasser; enthält 14,5 p. Thonerde, 41,4 Honigsteinsäure und 44,1 Wasser (*Wöhler*), mithin 3 At. Säure, 1 At. Thonerde und 18 At. Wasser.

## II) *Cyan*. Symb. Cy. Formel: $C_2N_2$. (S. 323.)

Das Cyan verbindet sich als zusammengesetztes Radikal mit Sauerstoff, Wasserstoff und den meisten andern Metalloiden und Metallen; viele dieser Verbindungen sind den Haloidsalzen ähnlich, andere besitzen hingegen einen durchaus verschiedenen Charakter; als zusammengesetzter Körper gehen aus ihm eine grofse Reihe anderer Verbindungen hervor, welche in dem Folgenden abgehandelt werden sollen. Die Entdeckung des Cyans und seiner chemischen Natur von *Gay-Lussac* ist unter allen die folgenreichste für die organische Chemie gewesen.

### *Cyan und Sauerstoff.*

#### a) *Cyansäure*. Formel: $Cy_2O$ + aq.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Cyan | = 329,91 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Wasser | = 112,48 |
| 1 At. Cyansäurehydrat | = 542,39 |

Von *Wöhler* entdeckt. Bildet sich, wenn Cyan über glühendes kohlensaures Kali oder in wäfsrige Alkalien geleitet wird; beim Glühen von Cyanverbindungen an der Luft, oder mit Salpeter, oder mit Braunstein, ferner beim Schmelzen von Melam, Ammelin, Melamin, Ammelid mit Kalihydrat; ist eins der häufigsten Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Verbindungen. Im wasserfreien Zustande ist sie nicht bekannt.

*Cyansäurehydrat. Darstellung.* Getrocknete Cyanursäure wird in einer Retorte der Destillation unterworfen, sie verwandelt sich hierbei in Cyansäurehydrat, was in einer mit Eis wohl abgekühlten Vorlage aufgefangen wird.

*Eigenschaften.* Wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, der stärksten Essig- oder Ameisensäure ähnlichen Geruch, sehr flüchtig, verursacht auf die Haut gebracht unter heftigen Schmerzen Brandblasen. Mit Wasser leicht mischbar. Zerlegt sich kurze Zeit nach ihrer Darstellung in einen weifsen, festen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung (Cyamelid) unter heftiger Wärmeentwickelung; ihre wäfsrige Auflösung röthet stark die blauen Pflanzenfarben, sie zerlegt sich mit den Bestandtheilen von 2 At. Wasser in einigen Augenblicken in doppeltkohlensaures Ammoniak.

$(C_2N_2O + H_2O)$ Hydrat der Cyansäure $H_4O_2$ 2 At. Wasser ― $C_2N_2O_4H_6$ = 2 At. Kohlensäure $C_2$ $O_4$, 1 Aeq. Ammoniak $N_2H_6$ ― $C_2N_2H_6O_4$

Diese Zersetzung mit Wasser ist die Ursache, daſs sich diese Säure nicht aus den wäſsrigen Auflösungen ihrer Salze durch stärkere Säuren isoliren läſst, obwohl sich ein kleiner Theil unzersetzt hierbei abscheidet, was der eigenthümliche Geruch, der das kohlensaure Gas begleitet, erkennen läſst.

Die Cyansäure bildet mit den Basen nur eine Reihe von Salzen; sie sind sehr leicht an der eigenthümlichen Zersetzungsweise zu erkennen, die sie durch verdünnte Mineralsäuren erfahren. Wenn ein Salz dieser Säure damit zusammengebracht wird, so entsteht nach einigen Augenblicken ein lebhaftes, von dem durchdringenden Geruch der Cyansäure begleitetes Aufbrausen, und die Flüssigkeit mit Kalkhydrat vermischt entwickelt jetzt reichlich Ammoniak, was vor der Zersetzung nicht nachgewiesen werden kann.

Die Verbindungen der Cyansäure mit den alkalischen Basen und Ammoniak sind löslich, alle übrigen sind unlöslich. Die löslichen cyansauren Salze werden, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, beim Kochen ihrer wäſsrigen Auflösung zersetzt in Ammoniak und kohlensaure Salze.

*Cyansaures Ammoniak*, $C_2N_2O$, $N_2H_6$ + aq. Die Cyansäure bildet mit Ammoniak zwei Verbindungen, wovon die eine besonders durch ihr Vorkommen in dem Organismus merkwürdig ist.

*Mit Ueberschuſs von Ammoniak*. Leitet man trocknes Ammoniakgas gleichzeitig mit dem Dampf des Cyansäurehydrates in ein trocknes Glasgefäſs, so vereinigen sich beide mit einander zu einer weiſsen, wolligen, kristallinischen Verbindung, welche mehr Ammoniak enthält, als dem neutralen cyansauren Ammoniak entspricht. Dieses Salz verhält sich ganz so wie die andern cyansauren Salze; mit einer Säure übergossen, wird es unter Aufbrausen zersetzt; Alkalien entwickeln daraus Ammoniak; wird es hingegen trocken oder in Auflösung gelinde erwärmt, oder an der Luft stehen gelassen, so dunstet Ammoniak ab und hat damit die obenerwähnten Eigenschaften verloren; es geht hierbei in Harnstoff über.

## *Anomales cyansaures Ammoniak. Harnstoff.*

Formel: $C_2 N_4 H_8 O_2$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Kohlenstoff | = 152,870 |
| 4 At. Stickstoff | = 354,080 |
| 8 At. Wasserstoff | = 49,918 |
| 2 At. Sauerstoff | = 200,000 |
| 1 At. Harnstoff | = 756,868 |

Von *Fourcroy* und *Vauquelin* in dem Harn, als die erste künstlich erzeugte organische Verbindung zuerst von *Wöhler*, entdeckt. Bestandtheil der Harnsäure, ist in dem Harn in Verbindung mit Milchsäure enthalten *(Henry)*. Der Harnstoff enthält die Elemente des cyansauren Ammoniaks; man kann ihn nach *Dumas* als die zweite Verbindung von Amid mit Kohlenoxid und zwar mit doppelt soviel Amid, als im Oxamid enthalten ist, betrachten $= 2CO + 2N_2H_4$.

§. 46. *Darstellung*. Frischer Harn wird bei gelinder, nie zum Sieden gehender Wärme abgedampft. kleine Proben der concentrirten, völlig kalt gewordenen, Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit farbloser Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. vermischt und, sobald sie damit zu einem dicken kristallinischen Brei gerinnt, das Ganze mit dem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt. Die sich bildenden Kristalle sind eine Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff. Da nun der Harn Chlor-

metalle enthält, die sich mit Salpetersäure in der Wärme in Chlor und salpetrige Säure zerlegen, und diese beiden Materien eine schnell zerstörende Wirkung auf den Harnstoff ausüben, so mufs alle Erwärmung aufs sorgfältigste vermieden werden. Der erhaltene unreine salpetersaure Harnstoff wird mit verdünnter Salpetersäure sorgfältig ausgewaschen, so stark als möglich ausgeprefst, am besten auf Ziegelsteinen ausgebreitet und getrocknet, sodann in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit frisch geglühter Holzkohle entfärbt und zur Kristallisation abgedampft. Die Auflösung der farblosen Kristalle des salpetersauren Harnstoffs wird so lange mit kohlensaurem Baryt versetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist; man dampft sie alsdann ab, wo zuerst salpetersaurer Baryt, zuletzt Harnstoff kristallisirt. Der kristallisirte Harnstoff wird kalt in Alkohol aufgelöst, wo der letzte Rest von salpetersaurem Baryt zurückbleibt; die alkoholische Auflösung giebt nach Entfernung des Alkohols Kristalle von reinem Harnstoff. (*Wöhler.*) Anstatt mit Salpetersäure, kann man auch den concentrirten Harn mit einer kochend gesättigten Auflösung von Kleesäure vermischen, wodurch schwerlöslicher kleesaurer Harnstoff gefällt wird, den man, nachdem er durch Kohle entfärbt ist, durch Digestion mit gepulverter Kreide in unlöslichen kleesauren Kalk und reinen Harnstoff zerlegt (*Berzelius*). Kann auch dargestellt werden aus cyansaurem Silberoxid durch Zersetzung mit Salmiak, oder aus cyansaurem Bleioxid und reinem oder kohlensaurem Ammoniak.

§. 47. *Eigenschaften.* Der Harnstoff kristallisirt in farblos durchsichtigen, vierseitigen, plattgedrückten Säulen von 1,35 spec. Gewicht, ist in seinem gleichen Gewichte kaltem, in jeder Menge in kochendem Wasser, in 4—5 Th. kaltem, in 2 Th. kochendem Alkohol löslich; die wäfsrige Auflösung besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen, reizend bitterlichen Geschmack; ist vollkommen luftbeständig, in feuchter Luft zerfliefslich, schmilzt bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit, zerlegt sich in höherer Temperatur in Ammoniak, cyansaures Ammoniak und in trockne, feste Cyanursäure. Alkalien entwickeln in der Kälte daraus kein Ammoniak, verbindet sich mit vielen Säuren ohne Zersetzung zu kristallinischen, salzartigen Verbindungen; in seiner Auflösung mit salpetersaurem Silberoxid abgedampft zerlegt er sich in salpetersaures Ammoniak und kristallinisches cyansaures Silberoxid, mit essigsaurem Bleioxid ebenfalls in kohlensaures Bleioxid und essigsaures Ammoniak. Mit salpetriger Säure zerlegt er sich augenblicklich in Stickgas und Kohlensäuregas, die sich zu gleichen Raumtheilen entwickeln, mit Chlor in Salzsäure, Stickgas und Kohlensäure. Beim Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien, so wie durch concentrirte Schwefelsäure in der Wärme, wird er beim Hinzutritt von 2 At. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

*Salpetersaurer Harnstoff.* Diese Verbindung besitzt, aus dem Harn frisch gefällt, die Form von braunen perlmutterglänzenden Blättchen; sie verliert dieses Ansehen um so mehr, je reiner sie ist; eine Auflösung von reinem Harnstoff giebt mit Salpetersäure einen *körnigen*, blendend weifsen, kristallinischen Niederschlag, der sich in 8 Th. kaltem, leichter in heifsem Wasser löst, daraus in breiten, kaum durchscheinenden Blättern kristallisirend; ist in Salpetersäure schwerlöslich und durch Kochen damit nicht zersetzbar. Enthält gleiche Atomgewichte Salpetersäure, Harnstoff und Wasser. (*Regnault.*)

*Kleesaurer Harnstoff.* Lange, dünne, durchscheinende Prismen, in Wasser schwerlöslich, von saurem Geschmack; enthält gleiche Atomgewichte Kleesäure, Harnstoff und Wasser. (*Regnault.*)

*Cyansaures Kali*, $Cy_2O$, KO. *Darstellung.* Trocknes Blutlaugensalz wird feingepulvert auf einem Eisenblech unter beständigem Umrühren bei Rothglühhitze geröstet; das darin enthaltene Cyankalium verwandelt sich hierbei durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in cyansaures Kali. Sobald die Masse durch das Schmelzen des gebildeten cyansauren Kali's zusammenbackt, wird sie feingepulvert mit Weingeist von 80 p. c. kochend ausgezogen, aus welcher Flüssigkeit nach dem Erkalten das cyansaure Kali kristallisirt. Oder man mengt 4 Th. trocknes Blutlaugensalz mit 1 Th. Braunstein und verfährt auf dieselbe Weise. (Ein Gemenge von 2 Th. Blutlaugensalz und 1 Th. Braunstein läfst sich mit einem glühenden Körper anzünden, und verglimmt zu einer braunen Masse, welche cyansaures Kali, kohlensaures Kali und Manganoxid enthält. Sehr rein erhält man auch dieses Salz, obwohl weniger vortheilhaft, wenn man Kalihydrat in einem Silbergefäfse zum Schmelzen erhitzt und nach und nach so lange Melam oder Ammelin, oder Ammelid, hineinträgt, als sich noch diese Materien darin auflösen; die geschmolzene durchsichtige Masse erstarrt nach dem Erkalten zu kristallinischem, reinem cyansaurem Kali.

*Eigenschaften.* Aus der weingeistigen Lösung kristallisirt es in durchsichtigen, wasserfreien, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen, Blättchen oder Blättern, die sich an feuchter Luft, ohne ihre Form zu ändern, nach und nach in doppeltkohlensaures Kali unter Ammoniakentwickelung verwandeln. Ist in kaltem Wasser leicht löslich, wird darin von selbst, oder schneller beim Erwärmen und Abdampfen, in kohlensaures Kali und Ammoniak zerlegt. Schmilzt in der Hitze ohne Gewichtsverlust zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten undurchsichtig kristallinisch wird. Wird eine concentrirte Auflösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so schlägt sich saures cyanursaures Kali nieder.

*Cyansaures Silber- und Bleioxid* sind weifse, im Wasser unlösliche, wasserfreie Niederschläge, die man durch Fällung einer Auflösung von cyansaurem Kali mit neutralen löslichen Silber- oder Bleisalzen erhält. Beide enthalten gleiche Atomgewichte Cyansäure und Metalloxid. Cyansaures Silberoxid löst sich in Ammoniak leicht und verbindet sich damit zu weifsen farblosen Kristallen, welche in der Wärme Ammoniak entwickeln und reines cyansaures Silberoxid hinterlassen; zerlegt sich beim trocknen Erhitzen unter schwacher Verpuffung in Cyansäure, Kohlensäure und Stickgas, es bleibt Halbcyansilber.

## b) *Knallsäure.* Formel: $Cy_4O_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 Aeq. Cyan | = | 659,82 |
| 2 At. Sauerstoff | = | 200,00 |
| 1 At. hypothet. trockne Knallsäure | = | 859,82 |

Zweibasische Säure. Von *Gay Lussac* und *J. L.* entdeckt.

Diese Säure entsteht, wenn salpetersaures Silberoxid, oder Quecksilberoxidul, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure und Weingeist erwärmt werden; es entwickelt sich Aldehyd und Salpeteräther, und es schlägt sich in der heifsen Flüssigkeit kristallinisches knallsaures Silber-

oxid oder Quecksilberoxidul nieder. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol entsteht auf der einen Seite salpetrige Säure, auf der andern Aldehyd und Kleesäure. Bei Gegenwart von Silberoxid oder Quecksilberoxidul zerlegen sich zwei Atome salpetriger Säure mit 1 At. Aether in dem Alkohol in Wasser und Knallsäure.

$$\underset{\text{Salpetr. Säure.}}{N_4\,O_6} + \underset{\text{Aether}}{C_4\,H_{10}\,O} = \underset{\text{Knallsäure.}}{N_4\,C_4\,O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{5\,HO_2}$$

Leitet man den Dampf der salpetrigen Säure in eine gesättigte Auflösung von salpetersaurem Silberoxid in Alkohol, so schlägt sich augenblicklich knallsaures Silberoxid nieder.

*Eigenschaften.* Die Knallsäure läfst sich aus keinem ihrer Salze isoliren, in dem Momente, wo sie durch eine andere Säure abgeschieden wird, zerlegt sie sich in Blausäure und in neue Produkte.

Knallsaures Silberoxid zerlegt sich mit Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber, Blausäure und eine neue chlorhaltige Säure (s. Chlorcyanwasserstoffsäure); dasselbe geschieht mit Iodwasserstoff- und Schwefelwasserstoffsäure. Kleesäure und Schwefelsäure zerlegen knallsaures Silber- und Kupferoxid ohne Aufbrausen, unter Entwickelung von Blausäure und Bildung von Ammoniak und andern nicht untersuchten Produkten.

*Knallsaure Salze.* Die knallsauren Salze enthalten entweder zwei Atome fixer Basis (*neutrale*) oder 1 At. fixer Basis und 1 At. Wasser (*saure Salze*). Die beiden Atome fixer Basis sind entweder 2 At. eines oder zweier leicht reducirbaren Metalloxide (2 At. Kupferoxid, 2 At. Silberoxid, 2 At. Quecksilberoxidul, oder 1 At. Kupfer- und 1 At. Silberoxid), oder 1 At. eines leicht reducirbaren Metalloxids und 1 At. Alkali (1 At. Silberoxid und 1 At. Kali, Baryt, Strontian, Zinkoxid). Knallsaure Salze mit 2 At. eines schwer reducirbaren Metalloxids können nicht hervorgebracht werden. Hieraus folgt, dafs wenn ein Salz der anderen Klasse, welches also 2 At. Silberoxid, Quecksilberoxidul, Kupferoxid etc. enthält, mit einem Alkali zusammengebracht wird, nur die Hälfte dieser Metalloxide ersetzt wird durch ein Aeq. des Alkali's, die andere Hälfte bleibt in der neuen Verbindung. (Dieses merkwürdige Verhalten scheint eine innigere Beziehung zwischen den Säuren und dem Sauerstoff der Metalloxide anzudeuten, die sich damit verbinden, als man gewöhnlich annimmt. Es ist S. 605 erwähnt worden, dafs man die Salze als Verbindungen von Metallen mit besondern Radikalen betrachten kann, die aus dem Sauerstoff der Basis und den Bestandtheilen der wasserfreien Säuren entstehen; in der Art also, dafs wenn die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff, mit dem es verbunden ist, überwiegend grofs ist, die Bildung dieser Radikale nicht erfolgen kann, oder, was das nämliche ist, dafs bei Abscheidung des leicht reducirbaren Metalloxids durch ein anderes, was den Sauerstoff mit grofser Kraft gebunden enthält, eine Zersetzung erfolgt.)

*Knallsaures Quecksilberoxidul*, $Cy_4\,O_2$, $2\,Hg_2\,O$. Entdeckt von *Howard.* Man erhält dieses Salz, indem man 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. auflöst, dieser Auflösung 11 Theile Weingeist von 80 — 85 p. c. zusetzt und im Wasserbade erwärmt. Es entsteht sehr bald in der Flüssigkeit eine heftige Reaction, es schlägt sich metallisches Quecksilber nieder, von dem eine grofse Portion den sich entwickelnden Dämpfen von Salpeteräther folgt; nach einiger Zeit bilden sich harte undurchsichtige Kristalle von knallsaurem Quecksilberoxidul. Es wird ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur auf Papier getrocknet. Befreit von beigemischtem metallischem Quecksilber erhält man es durch Wiederauflösung in kochendem Wasser, woraus es in weifsen, weichen, seidenartigen, feinen Nadeln kristallisirt. Zersetzt sich durch Schlag oder Reibung zwischen zwei harten Körpern mit grofser Heftigkeit; auf glühenden Kohlen verbrennt es mit geringer Explosion mit blauer Flamme. Dient als Entzündungsmittel der Percussionsflinten. 10 Theile davon werden mit 30 p. c. Wasser auf einem Marmorstein und einer Pistille von

Holz fein zerrieben; der Brei, mit 6 Th. Salpeter vermischt, giebt einen Teig, welcher entweder gekörnt oder in kupferne Zündhütchen gefüllt wird.

*Knallsaures Silberoxid*, $Cy_4O_2 + 2AgO$. *Darstellung.* 1 Th. Silber (von 90 p. c. Silbergehalt) wird in 10 Th. Salpetersäure von 1,36 — 1,38 spec. Gew. bei gelinder Wärme gelöst, diese Auflösung in 20 Th. Weingeist von 85 — 90 p. c. gegossen und die Mischung gelinde erwärmt; sobald die Flüssigkeit anfängt zu sieden, entfernt man sie vom Feuer und läſst sie ruhig bis zum Erkalten stehen. Die Flüssigkeit trübt sich und es setzen sich blendend weiſse, sehr glänzende, feine Nadeln von knallsaurem Silberoxid ab, von dem man nach dem Auswaschen und Trocknen ein dem Silber gleiches Gewicht erhält.

Das knallsaure Silberoxid ist in kaltem Wasser schwer, in 36 Th. kochendem völlig löslich, durch Salpetersäure nicht zersetzbar; explodirt noch leichter durch Reiben, Stoſs, Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, als das Quecksilberoxidulsalz. Kaustische Alkalien scheiden daraus die Hälfte des Silbers als Silberoxid, Chlorbarium, Chlorkalium die nämliche Hälfte als Chlorsilber ab. Man erhält kristallisirbare Salze mit zwei verschiedenen Basen, aus diesen läſst sich saures knallsaures Silberoxid durch Salpetersäure abscheiden; es ist kristallisirbar, leichter löslich als das neutrale.

*Knallsaures Kupferoxid*, $Cy_4O_2 + 2CuO$. Durch Digestion des knallsauren Silber- oder Quecksilberoxiduls mit metallischem Kupfer. Im trocknen Zustande grüne Kristalle; leicht löslich in Wasser; explodirt mit grüner Flamme.

*Knallsaures Zinkoxid*, $Cy_4O_2 + 2ZnO$. Nach *E. Davy* durch Digestion des Quecksilberoxidulsalzes mit metallischem Zink. Aus dieser Auflösung, welche keine Spur Quecksilber mehr enthält, fällt Baryt die Hälfte des Zinkoxids. Man erhält knallsauren Zinkoxid-Baryt, aus welchem freie Schwefelsäure den Baryt fällt, indem saures knallsaures Zinkoxid in Auflösung bleibt, was von *E. Davy* als reine Knallsäure beschrieben wurde, allein Schwefelammonium und die bekannten Reagentien zeigen, nach der Zersetzung der Knallsäure, die Gegenwart des Zinkoxids an. (*Fehling.*)

## *Chlorcyanwasserstoffsäure.* Formel: $C_2N_2Cl_{10} + H_4$.

Zersetzungsprodukt des knallsauren Silberoxids durch Salzsäure. Setzt man einem Gemenge von knallsaurem Silberoxid nach und nach Chlorwasserstoffsäure zu, so wird zuerst saures knallsaures Silberoxid gebildet, was sich später mit Salzsäure zerlegt in Chlorsilber, Blausäure und eine neue Säure, die Chlor, Cyan und Wasserstoff enthält. Diese Säure besitzt einen sauren, beiſsenden, süſslichen Geschmack, schlägt aus Silbersalzen kein Chlorsilber nieder, wird beim Erhitzen zerlegt in kohlensaures Ammoniak und neue Produkte. Dasselbe geschieht, wenn sie mit Kali neutralisirt und diese Auflösung abgedampft wird. Diese Säure enthält 10 Atome Chlor, sie ist höchstwahrscheinlich nach der Formel $C_2N_2Cl_{10} + H_4$ zusammengesetzt. 1 At. knallsaures Silberoxid zerlegt sich mit 12 At. Chlor in 4 At. Wasser, 2 At. Chlorsilber, 1 Aeq. Blausäure und 1 At. der neuen Säure.

$$\left.\begin{matrix} C_4N_4O_2 + 2AgO \\ + 14(ClH) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{array}{lll} \text{1 Aeq. Blausäure} & C_2N_2 & H_2 \\ \text{1 — Chlorcyanwasserstoffs.} & C_2N_2Cl_{10}H_4 & \\ \text{4 — Wasser} & H_8 + O_4 & \\ \text{2 — Chlorsilber} & Cl_4 & Ag_2 \\ \hline & C_4N_4Cl_{14}H_{14} & O_4Ag_2 \end{array}\right.$$

### c) *Cyanursäure.*

Formel: der wasserhaltigen Säure $Cy_6 O_3$, $3H_2O + 4aq$.

| | | |
|---|---|---|
| 3 Aeq. Cyan | = | 989,73 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,00 |
| 3 At. Wasser | = | 337,44 |
| 1 At. Cyanursäurehydrat | = | 1627,17 |
| 4 At. Krystallwasser | = | 449,92 |
| 1 At. wasserhaltige Cyanursäure | = | 2077,09 |

*Dreibasische Säure.* Sie wurde zuerst von *Scheele* bei der Destillation der Harnsäure entdeckt, später von *Serullas* auf einem andern Wege erhalten und als Cyansäure beschrieben; ihre wahre Natur wurde von *Wöhler* und *J. L.* ausgemittelt.

*Bildungsweise.* Entsteht durch Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser, bei Zersetzung löslicher cyansaurer Salze mit verdünnten Säuren (Essigsäure etc.); bei der Destillation von Harnsäure, beim Erhitzen von Harnstoff, bei der Zersetzung von Melam, Melamin, Ammelid und Ammelin mit Säuren.

*Darstellung.* Man löst trocknes Melam in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf und giefst die Auflösung in 20 — 30 Th. Wasser, erhält diese Mischung so lange (mehrere Tage) bei einer dem Sieden nahen Temperatur, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Ammoniak keinen weissen Niederschlag mehr giebt; man dampft sodann zur Kristallisation ab und reinigt die Kristalle durch eine neue Kristallisation. Oder man erhitzt reinen Harnstoff über seinen Schmelzpunkt hinaus, bis derselbe unter Ammoniakentwicklung in eine weifse oder weifsgraue, trockne Masse verwandelt ist; man löst diese in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure zu, bis die Auflösung farblos geworden ist, sodann ein gleiches Volumen Wasser, wo nach dem Erkalten reine Cyanursäure kristallisirt. Bei der Auflösung des Melams in concentrirter Schwefelsäure wird es in Ammelid verwandelt, was bei weiterem Erhitzen in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt wird. 3 Atome Harnstoff enthalten die Elemente von 1 At. Cyanursäure und 3 Aeq. Ammoniak, in einer hohen Temperatur wird der gröfste Theil des Ammoniaks als Gas abgeschieden, während ein kleiner Theil verbunden mit Cyanursäure zurückbleibt.

*Eigenschaften.* Die Cyanursäure ist farb- und geruchlos, von schwachem Geschmack, röthet schwach Lackmus, in kaltem Wasser schwer, in 24 Th. kochendem löslich; aus Wasser kristallisirt enthalten die Kristalle 4 At. (21,66 p. c.) Wasser, was sie an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, verlieren, indem sie zu Pulver zerfallen. Sie besitzen die Form schiefer Prismen mit rhombischer Basis. Die getrocknete Säure enthält drei Atome Hydratwasser. Von Kristallwasser frei erhält man sie kristallisirt aus einer heifs gesättigten Auflösung in Salpeter- oder Salzsäure. Das Cyanursäurehydrat kristallisirt in niedrigen Quadratoctaedern, meistens in geschobenen vierseitigen Prismen, die mit zwei Flächen zugeschärft sind; beim Erhitzen des Hydrats verwandelt sich ein Atom dieser Säure in drei Atome Cyansäurehydrat, deren Bestandtheile sie enthält. Sie ist in starken Säuren löslich ohne Zersetzung, wird aber durch anhaltendes Kochen damit zersetzt in Ammoniak und Kohlensäure.

*Cyanursaure Salze.* Die Cyanursäure verbindet sich in ihren Salzen mit 3 At. Basis, welche in dem Hydrat repräsentirt sind, durch 3 Atome Hydratwasser; durch völlige oder theilweise Ersetzung dieses Hydratwassers durch die Oxide der Alkalimetalle entstehen Salze mit 1 oder 2 At. fixer Basis und 2 oder 1 At. Wasser, genau wie bei den Verbindungen der Phosphorsäure; Salze mit 3 At. eines schwer reducirbaren Metalloxids können nicht hervorgebracht werden. Das Silbersalz enthält 3 At. Silberoxid und ist wasserfrei, in diesem Zustande besitzt es genau die procentische Zusammensetzung des cyan- und knallsauren Silberoxids.

Alle cyanursauren Salze werden durch Salzsäure, Salpetersäure etc. zersetzt; die aus der Auflösung kristallisirende Cyanursäure enthält keine Spur mehr von den Metalloxiden die damit verbunden waren. Die Salze mit alkalischer Basis schmelzen beim Erhitzen und hinterlassen cyansaure Salze, während cyansaures Ammoniak, Cyansäurehydrat, Kohlensäure und Stickgas entweichen.

*Cyanursaures Ammoniak.* Weifse, sehr glänzende Säulen, welche an der Luft verwittern und in der Wärme Ammoniak verlieren; unter der Luftpumpe getrocknet enthält es die Bestandtheile von 1 At. Cyanursäurehydrat, 1 Aeq. Ammoniak und 1 At. Wasser.

*Cyanursaures Kali* mit 1 At. fixer Basis $Cy_6O_3 + \left\{\begin{matrix} 2H_2O \\ KO \end{matrix}\right\}$ entsteht vorzugsweise, wenn eine kochend gesättigte Auflösung von Cyanursäure unvollkommen mit Kali gesättigt wird; es schlägt sich in Gestalt von schwerlöslichen, glänzend weifsen Würfeln nieder. Vermischt man eine gesättigte Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure, so tritt das abgeschiedene Cyansäurehydrat an eine andere Portion cyansaures Kali, die Flüssigkeit gesteht zu einem Brei von cyanursaurem Kali. Löst man dieses Salz in Kalilauge auf und setzt Alkohol zu, so schlägt sich cyanursaures Kali mit 2 At. fixer Basis, $Cy_6O_3 + \left.\begin{matrix} H_2O \\ 2KO \end{matrix}\right\}$ in weifsen Nadeln nieder. Wird beim Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen zersetzt in freies Kali und in einbasisches cyanursaures Kali.

*Cyanursaures Silberoxid,* $Cy_6O_3 + \left.\begin{matrix} H_2O \\ 2AgO \end{matrix}\right\}$ und $Cy_6O_3 + 3AgO$. Durch Fällung von ein- und zweibasischem cyanursauren Kali mit salpetersaurem Silberoxid erhält man einen weifsen Niederschlag, welcher 2 At. Silberoxid und 1 At. Hydratwasser enthält und im trocknen Zustande erhitzt Cyansäurehydrat entwickelt. Giefst man eine Silberauflösung in eine kochende Auflösung von cyanursaurem Ammoniak, welche freies Ammoniak enthält, so bildet sich das Salz mit 3 At. Silberoxid; es ist im Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure; kann auf 300° ohne Zersetzung erhitzt werden; es ist weifs, schwärzt sich am Lichte nicht, entwickelt beim Glühen Kohlensäure und Stickgas und hinterläfst Halbcyansilber.

## *Cyamelid.*

Wahrscheinliche Formel $C_2O_2 + N_2H_2$. Syn. *unlösliche Cyanursäure.* Das wasserfreie Hydrat der Cyansäure erstarrt kurze Zeit nach seiner Darstellung zu einem weifsen, porcellanartigen Körper, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist und Aether, löslich unter Zersetzung in kaustischen Alkalien, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von cyan- und cyanursauren Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Hitze auf, wobei er mit den Bestandtheilen von zwei Atomen Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Der trocknen Destillation unterworfen verwandelt sich dieser Körper wieder in Cyansäurehydrat, was sich beides leicht aus seiner Zusammensetzung erklärt, welche procentisch die nämliche ist, wie die des Cyansäurehydrats.

## *Cyan und Wasserstoff.*

### *Blausäure, Cyanwasserstoffsäure. (Acidum hydrocyanicum.)*

Formel: $Cy_2H_2$.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Cyan | = 329,910 |
| 1 Aeq. Wasserstoff | = 12,479 |
| 1 Aeq. Blausäure | = 342,389 |

*Synonyme.* Hydrocyansäure, Berlinerblausäure, preufsische Säure. (Acidum borussicum, acidum zooticum.)

Von *Scheele* entdeckt; die Kenntnifs ihrer Natur und ihres chemischen Verhaltens verdankt man *Gay-Lussac.* — Macht einen Bestandtheil der über Blätter und Blüthen vieler Steinfrüchte destillirten Wasser aus; entsteht bei der trocknen Destillation mancher stickstoffhaltigen Materien, bei der Zersetzung des ameisensauren Ammoniaks durch die Wärme, bei der Zersetzung der Cyanmetalle durch Säuren.

### *Wasserfreie Blausäure.*

**§. 48.** *Darstellung.* 15 Theile feingepulvertes kristallisirtes Kaliumeisencyanür werden in einer Retorte mit einem erkalteten Gemisch von 9 Th. Schwefelsäurehydrat und 9 Th. Wasser übergossen, bei sehr gelinder Wärme destillirt und das Destillat in einer stark erkälteten Vorlage, welche 5 Th. Chlorcalcium in groben Stücken enthält, aufgefangen. Die Destillation wird unterbrochen wenn das Chlorcalcium völlig mit der übergegangenen Flüssigkeit bedeckt ist. Man giefst diese in ein starkes, gutschliefsendes Glasgefäfs ab. (*Trautwein.*) Kann auch durch Zersetzung von Cyanquecksilber mit starker Chlor- oder trockner Schwefelwasserstoffsäure dargestellt werden.

*Erklärung.* Das Kaliumeisencyanür enthält Cyankalium, was durch die wasserhaltige Schwefelsäure in schwefelsaures Kali und Cyanwasserstoffsäure zerlegt wird, die mit etwas Wasser übergeht, was ihr durch das Chlorcalcium entzogen wird.

**§. 49.** Die wasserfreie Blausäure ist bei gewöhnlicher Temperatur wasserhell, tropfbarflüssig, von 0,6967 bei 18° spec. Gew., erstarrt bei —15° C. zu einer festen faserigen Masse, siedet bei 26,5°; in jedem Verhältnifs mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar; das specifische Gewicht ihres Dampfes ist 0,9476; röthet kaum Lackmus, leicht entzündlich, mit weifser, leuchtender Flamme verbrennend. Riecht eigenthümlich, höchst durchdringend, bittermandelähnlich, erstickend, reizt die Augen zu Thränen, schmeckt durchdringend, etwas brennend, stark bitter; ihr Dampf eingeathmet tödtet augenblicklich, ist eins der heftigsten Gifte. (Gegengift: Ammoniak, auch Chlorwasser bei vorsichtiger Anwendung.)

Das Festwerden der Blausäure bei 15° soll nach *Schulz* von einem geringen Wassergehalte herrühren, vollkommen wasserfrei ist sie nach ihm bei —49° noch flüssig Zersetzt sich überaus leicht, bei völliger Reinheit, namentlich bei Einwirkung des Lichtes, unter Bildung eines braunen Niederschlags und Ammoniak; geringe Mengen von Säuren verhindern diese Zersetzung; mit concentrirten Mineralsäuren zerlegt sie sich bei Gegenwart von Wasser sehr schnell in Ammoniak und Ameisensäure, 3 At. Wasser und 2 At. Cyanwasserstoffsäure zerfallen, bei Gegenwart einer starken Säure, zu Ammoniak, was sich mit der Säure verbindet, und Ameisensäure.

$$\left.\begin{array}{ll} \text{1 Aeq. Blausäure} & N_2C_2H_2 \\ \text{3 — Wasser} & \underline{\qquad\quad H_6O_3} \\ & N_2C_2H_8C_3 \end{array}\right\} = \begin{array}{ll} \text{1 Aeq. Ammoniak} & N_2\ \ H_6 \\ \text{1 — Ameisensäure} & \underline{\quad C_2H_2O_3} \\ & N_2C_2H_8O_3 \end{array}$$

Kalium, in dem Dampf der Blausäure erhitzt, bildet Cyankalium, unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Kalk und Baryt, in dem Dampf derselben erhitzt, verwandeln sich, unter Abscheidung von Wasserstoffgas, in cyansaure Salze; durch die Einwirkung von Chlor wird sie zersetzt, es entsteht Salzsäure und Cyanchlorid.

### *Wasserhaltige Blausäure.*

*Synonyme.* Scheel'sche Blausäure, medicinische Blausäure.

**§. 50.** *Darstellung.* 1 Th. Cyanquecksilber wird in 8 Th. Wasser gelöst, durch die Auflösung Schwefelwasserstoff geleitet bis die Flüssigkeit überschüssiges Schwefelwasserstoffgas enthält, durch etwas kohlensaures Bleioxid die freie Schwefelwasserstoffsäure hinweggenommen und filtrirt. Die klare Flüssigkeit enthält nahe $\frac{1}{40}$ wasserfreie Blausäure.

Bei der Zersetzung des Cyanquecksilbers wird die Flüssigkeit schwarz wie Tinte, und klärt sich oft erst nach dem Zusatz geringer Mengen freier Mineralsäuren. Sie enthält überdies meistens geringe Mengen von Schwefelblausäure.

Von derselben Stärke und vollkommen rein erhält man sie, nach *Geiger*, durch Destillation von 4 Th. kristallisirtem Cyaneisenkalium mit 18 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäurehydrat. In die Vorlage bringt man 20 Th. Wasser und destillirt bis das Uebergegangene 38 Th. wiegt.

Die Destillation geschieht am besten in einem Bad von Chlorcalcium, zum Abkühlen darf keine Vorlage, sondern es muſs ein Kühlapparat von Glas angewendet werden. Das Destillat wird in einer cylindrischen Flasche aufgefangen, an der man sich einen Punkt bezeichnet hat, wo sie 38 Th. Wasser faſst.

Nach *Clark* löst man 1 Th. Weinsteinsäure in 40 Th. Wasser und setzt dieser Auflösung $2\frac{2}{3}$ Th. reines Cyankalium in groben Stücken zu. Die Flüssigkeit wird sehr kalt erhalten und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Diese Säure enthält 3 p. c. wasserfreie Blausäure und in der Unze $2\frac{1}{2}$ bis 3 Gr. Weinstein.

Nach *Magendie* werden zur Darstellung der medicinischen Blausäure dem Volumen nach 1 Th. wasserfreie Säure mit 6 Th. Wasser, oder dem Gewicht nach 1 Th. wasserfreie Säure mit $8\frac{1}{2}$ Th. Wasser gemischt.

**§. 51.** Die Eigenschaften der wäſsrigen Blausäure sind denen der concentrirten ähnlich, mit den Verschiedenheiten im Geruch, Geschmack und Giftigkeit, welche von der gröſseren oder geringeren Verdünnung abhängig sind; sie zerlegt sich bei völliger Reinheit eben so leicht wie die wasserfreie, wird braun, zuletzt schwarz.

Alle Methoden, nach welchen die Blausäure durch Destillation dargestellt wird, liefern dieses energische Präparat nie von gleicher Beschaffenheit und Stärke, selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaasregeln enthält dies Destillat nur $\frac{4}{5}$ von derjenigen Quantität Blausäure, welche der Rechnung nach darin enthalten seyn sollte, was unstreitig daher rührt; daſs bei der Zersetzung des Blutlaugensalzes ein Theil des Kali's als Cyankalium in Verbindung mit dem Eisencyanür zurückbleibt. Es ist deshalb weit vorzuziehen, sich eine stärkere Blausäure zu bereiten, den Gehalt derselben durch Versuche auszumitteln und durch Zusatz von Wasser sie auf den Grad der Verdünnung zu bringen, welche der Arzt oder die Medicinalgesetze des Landes vorschreiben. Man destillirt z. B. 2 Th. kristallisirtes Cyaneisenkalium mit 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 2 Th. Wasser im Chlorcalciumbade bis zur Trockne, fängt das in einem Röhrenapparate wohlabgekühlte Destillat in einer Flasche mit enger Oeffnung auf, worin 2 Th. Wasser enthalten sind. Man erhält meistens 4 bis $4\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Destillat, dessen Gehalt an Blausäure je nach der vollkommenen

Abkühlung von 16 bis 20 p. c. wechselt. Der Gehalt derselben wird jetzt auf folgende Weise ausgemittelt: In ein tarirtes Glasgefäfs, worin eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxid enthalten ist, wiegt man 1 Drachme dieser Blausäure ab, probirt zur Vorsicht, ob durch neuen Zusatz der Silberlösung noch ein Niederschlag entsteht, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet und bestimmt durch eine zweite Wägung das Gewicht des erhaltenen Cyansilbers. 5 Theile dieses Niederschlags entsprechen 1 Th. Blausäure. Man habe z. B. 52 Gran Cyansilber erhalten, so enthalten 60 Gran dieser verdünnten Blausäure 10,4 Gran wasserfreie Blausäure und 49,6 Wasser. Man will aber z. B. nach der Vorschrift irgend einer Pharmacopoe eine Blausäure von 3 p. c. Gehalt an wasserfreier Säure haben, worin also 97 p. c. Wasser enthalten sind, so verhalten sich 3 Blausäure zu 97 Wasser wie 10,4 Blausäure zu $x = 336{,}2$ Wasser. Zu 10,4 Gr. wasserfreier Blausäure müssen mithin 336,2 Gran Wasser gesetzt werden, um eine wäfsrige Blausäure von 3 p. c. Gehalt an wasserfreier Säure zu haben. Zu jeder Drachme des Destillats, welches 10,4 Blausäure und 49,6 Wasser enthält, müssen demnach noch $336{,}2 - 49{,}6 = 286{,}6$ Gran Wasser zugesetzt werden.

Dieselbe Methode wird benutzt, um jede wäfsrige Blausäure auf ihre Stärke zu prüfen; 100 Gran einer Blausäure, welche 3 p. c. wasserfreie enthalten soll, müssen mit salpetersaurem Silberoxid 15 Gr. Cyansilber geben. Dieses Verfahren ist gänzlich unabhängig von allen Zufälligkeiten, welche Einflufs auf die Wirksamkeit dieses Präparats haben können, und ist so ausserordentlich einfach, dafs es in jeder Hand zuverlässige Resultate giebt.

*Prüfung auf ihre Reinheit und Stärke.* Die verdünnte Blausäure läfst sich, wie die concentrirte und wasserfreie, nur dann aufbewahren, wenn sie eine Spur einer fremden Mineralsäure enthält; eine bleibende schwache Röthung des Lackmuspapiers darf deshalb nicht als Ursache, sie zu verwerfen, angesehen werden; sie mufs wasserhell seyn, darf beim Verdampfen keinen festen Rückstand hinterlassen, mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben (ein schwarzer zeigt Blei oder Quecksilber an). Zu ihrer Prüfung auf ihren Gehalt läfst sich auch Quecksilberoxid anwenden, was sich bei gewöhnlicher Temperatur als Cyanid darin auflöst. Man versetzt die Blausäure mit etwas (einen Tropfen) Kalilauge und schüttet nun das feingeriebene gewogene Quecksilberoxid hinzu, 4 Theile des verschwundenen Quecksilberoxids entsprechen 1 Th. Blausäure. Die Prüfung mit Eisenvitriol ist gänzlich zn verwerfen. Die wäfsrige Blausäure, mit Ammoniak versetzt, darf beim Abdampfen im Wasserbade nicht über $1/4$ p. c. festen Rückstand hinterlassen; bräunt sich der Rückstand beim Erhitzen, so enthielt sie Ameisensäure; diese kann noch überdies durch die bei der Ameisensäure angegebenen Entdeckungsmittel erkannt werden. Schwefelsäure entdeckt man durch Barytsalze, Salzsäure durch Abdampfen der wäfsrigen Säure im Wasserbade bis aller Blausäuregeruch verschwunden ist, und Vermischen des Rückstandes mit einem Silbersalze. Durch vorsichtige Rectification über etwas Kreide läfst sich ein zu grofser Gehalt an fremden Säuren leicht entfernen, doch mufs stets in diesem Fall dem Destillat eine Spur Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt werden, um ihm Haltbarkeit zu geben.

*Blausaures Ammoniak, Cyanammonium,* $Cy_2N_2H_8 = Cy_2H_2 + N_2H_6$. Diese Verbindung erhält man durch Destillation von trocknen Ammoniaksalzen mit Cyanmetallen, oder beim Zusammentreten wasserfreier Blausäure mit Ammoniakgas in Gestalt einer in gläuzenden Blättchen kristallisirenden Masse; ist nahe so flüchtig wie die Blausäure selbst, zerlegt sich in wäfsriger Auflösung sehr schnell, ist giftig, besitzt einen starken, eigenthümlich durchdringenden Geruch.

*Cyanwasserstoffsäure und Metalloxide.*

§. 52. Beim Zusammenbringen der Cyanwasserstoffsäure mit Metalloxiden, die ihren Sauerstoff nur schwach gebunden enthalten, wie Quecksilber-, Silber-, Palladium-Oxid, zerlegen sich beide gegenseitig in Wasser und in ein Cyanmetall; wenn hierbei alles Wasser ausgeschlossen ist, geschieht die Zersetzung unter heftiger, bis zur Explosion gehender, Erhitzung; die alkalischen Oxide verbinden sich mit der Säure ohne hierbei zersetzt zu werden; sie behalten ihre alkalische Reaction, ihre Auflösungen besitzen den Geruch der Säure; bei dieser Klasse von Verbindungen findet die gegenseitige Zersetzung des Oxids und der Säure zu Cyanmetall augenblicklich statt, wenn ihren Auflösungen andere Cyanmetalle zugesetzt werden, mit denen sie sich zu Doppelverbindungen vereinigen. Beim Zusammenbringen der Blausäure mit manchen Oxiden, wie z. B. mit Kupferoxid, entsteht ein dem Oxid entsprechendes Cyanid, was sich sogleich oder nach einiger Zeit in Cyangas und Cyanür zerlegt; mit Bleihyperoxid entsteht Bleicyanür und freies Cyan. Die Verbindungen des Cyans mit Silber, Quecksilber und den meisten schweren Metallen sind unzersetzbar durch verdünnte Sauerstoffsäuren, und schwierig zersetzbar durch kochende concentrirte Salpetersäure, sie werden zum Theil mit Leichtigkeit durch Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure in Cyanwasserstoffsäure und ein Chlormetall zersetzt (Cyan-Quecksilber-Silber). Die Cyanverbindungen der edlen Metalle (Silber, Quecksilber) zerlegen sich, wie ihre correspondirenden Oxide, in der Hitze in Cyangas und Metall, die Cyanverbindungen der schweren Metalle in ein Kohlenmetall (Carburet) und freies Stickgas. Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle können bei Abschlufs der Luft und Feuchtigkeit sehr hohe Temperaturen ohne Zersetzung ertragen. Alle im Wasser unlöslichen Cyanverbindungen der schweren Metalle können durch Vermischen ihrer essigsauren Salze mit Blausäure dargestellt werden. Mit einem grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, oder mit Kalihydrat erhitzt, werden die zersetzbaren Cyanmetalle in Chlormetall oder in Metalloxid, Ammoniak und Ameisensäure zerlegt. Dies geschieht bei den alkalischen Cyanmetallen beim Kochen ihrer Auflösungen mit Ueberschufs von Alkali. Alle Cyanmetalle, deren correspondirende Oxide in der Glühhitze keine Kohlensäure zurückbehalten, liefern, mit Kupferoxid geglüht, Stickgas und Kohlensäure im Volumenverhältnifs wie 1 : 2.

*Cyankalium (Kalium cyanatum).* Formel: $Cy_2K$.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Cyan | = 329,91 |
| 1 At. Kalium | = 489,92 |
| 1 At. Cyankalium | = 819,83 |

*Synonyme.* Blausaures Kali. (Kali hydrocyanicum, borussicum, Cyanetum Kalii.)

*Bildung.* Beim Erhitzen von Kalium in Cyangas unter Feuerentwicklung, beim Erhitzen von Kalium mit wasserfreien stickstoffhaltigen Materien, beim Glühen von kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Materien mit kohlensaurem Kali.

§. 53. *Darstellung.* Reine frischbereitete Kalilauge wird im concentrirten Zustande mit Cyanwasserstoffsäure übersättigt, die Flüssigkeit in einer Retorte kochend eingedampft, bei anfangender Kristallbildung in eine Porzellanschaale ausgegossen und bei gelinder Glühhitze geschmolzen. Oder besser, man erhitzt sorgfältig getrocknetes und feinpulverisirtes Kaliumeisencyanür in einem Gefäfs von Eisen oder in einem wohlbedeckten Schmelztiegel bis zum starken Rothglühen, läfst bei Abschlufs der Luft erkalten, verwandelt die theilweise geschmolzene oder schwarze poröse Masse in feines Pulver, füllt damit einen Glastrichter, benetzt sie mit etwas Weingeist und laugt sie sodann mit kaltem Wasser aus. Die erste concentrirte, farblose, ablaufende Flüssigkeit wird in einer Porzellanschaale bei raschem Feuer zur Trockne gebracht und geschmolzen. Man kann auch die geglühte Masse feingepulvert mit wäfsrigem Weingeist kochend behandeln, wo beim Erkalten das reine Cyankalium kristallisirt. (60procentiger Weingeist löst in der Siedhitze beträchtliche Mengen von Cyankalium, was sich beim Erkalten beinahe vollständig wieder abscheidet; ist derselbe stärker oder schwächer, so scheidet sich das aufgelöste Cyankalium beim Erkalten nicht ab.) Oder man leitet den Dampf der bei Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure sich entwickelnden Blausäure in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in Weingeist, wo sich nach der Sättigung Cyankalium kristallinisch abscheidet. *Wiggers.*

Anwendung von Wärme und Wasser ist bei der Darstellung gänzlich zu vermeiden, indem sich sonst bei Gegenwart von Luft die Auflösung durch Bildung von Kaliumeisencyanür gelb färbt.

§. 54. *Eigenschaften.* Das Cyankalium ist farblos, in regelmäfsig kristallisirtem Zustande durchsichtig; kristallisirt in Würfeln oder in Formen, die davon abgeleitet sind; geruchlos, von scharfem, stechendem, alkalischem und bittermandelartigem Geschmack, schmilzt leicht zu einer farblos durchsichtigen Flüssigkeit, unzersetzbar bei abgehaltener Luft in der Weifsglühhitze, bei Gegenwart von Sauerstoff sich hingegen in cyansaures Kali verwandelnd. An der Luft werden die Kristalle trüb, in feuchter Luft zerfliefsend, leichtlöslich in Wasser; die Auflösung wird schon durch Kohlensäure (aus der Luft) zersetzt und riecht nach Blausäure. Selbst in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt zerlegt sie sich nach kürzerer oder längerer Zeit. Cyankalium löst sich im Wasser unter Zersetzung zu blausaurem Kali auf; wird die Auflösung mit einem Ueberschufs von Kalihydrat abgedampft, so entwickelt sich aller Stickstoff als Ammoniak, und es bleibt ameisensaures Kali; Aufbrausen mit Säuren zeigt kohlensaures Kali, gelbe Farbe der Auflösung Eisengehalt, Schwärzung beim Glühen eine Beimischung von ameisensaurem Salz an.

*Anwendung.* Statt der Blausäure.

*Cyannatrium. Blausaures Natron*, $Cy_2Na$. Darstellung und Eigenschaften von Cyankalium.

*Cyanzink.* (*Zincum cyanatum.*) Formel: $Cy_2 Zn$.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Cyan | = 329,91 |
| 1 At. Zink | = 403,23 |
| 1 At. Cyanzink | = 733,14 |

*Synonyme.* Zinkcyanür. Blausaures Zinkoxid. (Zincum hydrocyanicum.)

§. 55. *Darstellung.* Metallisches Zink wird in Essigsäure in der Wärme gelöst, und die saure Lösung so lange mit reiner Blausäure vermischt, als sich noch ein Niederschlag bildet; er wird ausgewaschen und getrocknet.

*Eigenschaften.* Das Cyanzink stellt ein blendendweifses, geschmackloses, im Wasser und Weingeist unlösliches Pulver dar, was sich in verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von Blausäure und in Ammoniak vollkommen löst.

*Cyaneisen.* Formel: $Cy_2 Fe$.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Cyan | = 329,91 |
| 1 At. Eisen | = 339,21 |
| 1 At. Eisencyanür | = 669,12 |

*Synonyme. Eisencyanür* (blausaures Eisenoxidul). Diese Verbindung, merkwürdig durch ihre Eigenschaft mit andern Cyanmetallen, Doppelverbindungen eigenthümlicher Art zu bilden, scheint ebensowenig wie reines Eisenoxidul darstellbar zu seyn. Beim Vermischen eines Eisenoxidulsalzes mit einer Auflösung von Cyankalium entsteht ein rothgelber häufiger Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von Cyankalium zu einer gelben Flüssigkeit zu Ferrocyankalium löst. Beim trocknen Erhitzen von Ammoniumeisencyanür erhält man unter Entwickelung von Cyanammonium im Rückstande ein im Wasser unlösliches, graugelbes Pulver, was für diese Verbindung gehalten wird. Uebergiefst man in einer zu verschliefsenden Flasche frisch niedergeschlagenes Berlinerblau mit einer gesättigten Auflösung von Schwefelwasserstoffsäure, so entsteht nach *Robiquet* diese Verbindung ebenfalls. Das Berlinerblau wird weifs, in der Flüssigkeit findet sich Cyanwasserstoffsäure (*Berzelius*). Die Eigenschaften dieser Präparate sind einander zu unähnlich, als dafs man sie für identisch halten könnte.

*Eisencyanür-Cyanid*, $Cy_2Fe + Cy_6Fe_2$, 4aq. Die dem Eisenoxiduloxid entsprechende Cyanstufe erhält man nach *Pelouze*, wenn man in eine kochende Auflösung von Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium Chlorgas leitet; es schlägt sich ein grünes Pulver nieder, was man mit 8—10 Th. concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt, wo sich Eisenoxid und Berlinerblau lösen, während ein grünes Pulver zurückbleibt, was ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet diese Verbindung darstellt. Auf 180° erwärmt verliert es Wasser, Cyan und etwas Blausäure und wird tief purpurblau. Durch Kalilauge zerlegt es sich in Eisenoxid, was zurückbleibt, und in ein Gemenge von Ferro- und Ferrid-Cyankalium.

*Eisencyanid.* Ist in reinem Zustande unbekannt. Versetzt man eine Lösung von Ferridcyankalium mit Fluorkieseleisen, so scheidet sich Kieselfluorkalium ab, und es bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack, welche beim Abdampfen blau wird und Berlinerblau hinterläfst. Bildet eine zahlreiche Klasse von Doppelcyanüren.

*Cyankobalt, Kobaltcyanür.* Durch Vermischen einer Auflösung von essigsaurem Kobaltoxid mit Cyanwasserstoffsäure. Bräunlich weifser Niederschlag.

*Cyanquecksilber (Hydrargyrum cyanatum).* Formel: $Cy_2 Hg$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 Aeq. Cyan | = | 329,91 |
| 1 At. Quecksilber | = | 1265,82 |
| 1 At. Cyanquecksilber | = | 1595,73 |

*Synonyme.* Quecksilbercyanid, blausaures Quecksilberoxid. (Hydrargyrum borussicum, Cyanetum hydrargyricum.)

§. 56. *Darstellung.* Wäfsrige Blausäure wird mit feingepulvertem rothem Quecksilberoxide bis zum Verschwinden alles Geruches nach Blausäure versetzt; die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen vollkommen reine Kristalle dieser Verbindung. Man bedient sich hierzu der, nach der Methode von *Geiger* dargestellten, Blausäure, bringt sie in ein verschliefsbares Glas, und sucht ihre Verbindung mit Quecksilberoxid durch häufiges Schütteln zu befördern; man hat zu beachten, dafs die Verbindung nur dann vor sich geht, wenn die Menge des Wassers hinreicht, um alles Cyanid vollkommen aufzulösen; wenn also die Flüssigkeit nach Blausäure riecht, während noch Quecksilberoxid ungelöst darin vorhanden ist, so mufs man Wasser zusetzen. Oder man löst 2 Th. Ferrocyankalium in 15 Th. siedendem Wasser, setzt dieser Auflösung 3 Th. vollkommen trocknes schwefelsaures Quecksilberoxid hinzu, erhält diese Mischung ¼ Stunde im Sieden, filtrirt sie heifs von dem Niederschlage ab, und läfst erkalten, wo Cyanquecksilber kristallisirt. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration eine neue Portion; man kann sie auch ganz zur Trockne abdampfen und durch kochenden Alkohol alles Cyanquecksilber ausziehen. Die ersten Kristalle aus der wäfsrigen Auflösung werden durch eine neue Kristallisation gereinigt.

*Erklärung.* Nach dem zweiten Verfahren zerlegen sich die 2 Atome Cyankalium des Ferrocyankaliums mit 2 At. schwefelsaurem Quecksilberoxid in Quecksilbercyanid und schwefelsanres Kali, das Eisencyanür scheidet sich hierbei ab.

§. 57. *Eigenschaften.* Das Cyanquecksilber kristallisirt in wasserfreien, farblosen, durchscheinenden, oder durchsichtigen, regelmäfsigen, 4 oder 6seitigen Säulen, luftbeständig, von ekelhaftem, ätzend metallischem Geschmack; sehr giftig. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 8 Th. Wasser, leichter in siedendem; ist in Weingeist ebenfalls löslich.

Das Quecksilberoxid zerlegt alle auflöslichen Cyanmetalle unter Bildung von Metalloxid und Doppelverbindungen von Cyanquecksilber mit andern Cyanmetallen. Beim Kochen von überschüssigem Quecksilberoxid mit Cyanquecksilber löst sich vom ersteren eine grofse Menge auf (3 At. *Kühn*), die Auflösung giebt abgedampft eine in feinen kurzen Nadeln kristallisirende Verbindung, deren Auflösung auf Pflanzenfarben alkalisch reagirt; sie ist im kalten Wasser leichter löslich als das Cyanid. Die Bildung dieser Materie mufs bei der Darstellung des Cyanids mit Sorgfalt vermieden werden, indem man sonst meistens nur eine weifse Salzmasse erhält. Zusatz von Blausäure, bis Geruch bemerkbar, ist das beste Mittel, der Entstehung vorzubeugen. Das dem Quecksilberoxidul entsprechende Quecksilbercyanür ist unbekannt. Wird ein Quecksilberoxidulsalz mit Blausäure oder einem löslichen Cyanmetall zusammengebracht, so scheidet sich augenblicklich metallisches Quecksilber ab, und es bildet sich Quecksilbercyanid.

*Cyansilber*, $Cy_2 Ag$. Diese Verbindung scheidet sich beim Vermischen eines löslichen Silbersalzes mit Blausäure, in Gestalt eines blendend weifsen, käsigen Niederschlags ab; es wird durch alle Wasserstoffsäuren zer-

legt, sehr schwer durch Mineralsäuren, nur durch kochende concentrirte Salpetersäure wird es unter Zersetzung aufgelöst, erleidet von Auflösungen kaustischer fixer Alkalien keine bemerkbare Veränderung, leicht löslich in Ammoniak. In einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxid löslich, und damit eine, durch Wasser zersetzbare, kristallinische Verbindung bildend; geht mit allen alkalischen Cyanmetallen Doppelverbindungen ein.

*Cyanpalladium*, $Cy_2 Pd$. Die Verwandtschaft des Palladiums zum Cyan übertrifft die aller andern Metalle; es entsteht, wenn Blausäure oder ein lösliches Cyanmetall mit einem Palladiumoxidulsalz vermischt wird, in Gestalt eines hell rehfarbenen Niederschlags, dessen Farbe beim Vorhandenseyn von Kupfer grünlich ist; bildet mit Ammoniak, mit Cyankalium, salpetersaurem Palladiumoxidul Doppelsalze.

*Cyangold, Goldcyanid*, $Cy_6 Au_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung, welche neuerdings zuweilen als Arzneimittel angewendet wurde, wird eine, durch Abdampfen von aller Säure befreite, Lösung von Gold in Königswasser, mit einer frisch bereiteten Lösung von Aetzkali, die man mit Blausäure übersättigt hat, mit der Vorsicht niedergeschlagen, dafs eine geringe Menge Goldchlorid im Ueberschusse bleibt. Der gelblich weifse Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Ein Ueberschufs des Cyankaliums löst den Niederscklag mit gelbrother Farbe wieder auf; im Fall dies geschehen ist, kann durch Zusatz einer Säure das Goldcyanid wieder abgeschieden werden. Oder man löst 16 Th. Gold in Königswasser in der Wärme auf, setzt eine heifse Auflösung von 24 Th. Cyanquecksilber zu, verdampft zur Trockene und wäscht das gebildete Goldcyanid mit Wasser aus. Das dem Oxidul entsprechende Goldcyanür existirt nicht.

### *Doppelverbindungen des Cyans mit Metallen.*

Alle im Wasser unlöslichen Cyanmetalle (der schweren Metalle) verbinden sich mit löslichen Cyanmetallen (der Alkalimetalle) zu eigenthümlichen, meistens kristallisirbaren, Doppelverbindungen, deren Verhalten im Allgemeinen den Verbindungen der unlöslichen mit löslichen Schwefelmetallen ähnlich ist. Z. B. Cyangold, Cyanpalladium, Cyansilber, Cyannickel, Cyanzink, Cyankupfer etc. lösen sich mit Leichtigkeit in Cyankalium, Cyannatrium; die Auflösungen sind gelb gefärbt oder farblos und werden durch ätzende oder kohlensaure Alkalien und Chlormetalle nicht verändert oder zersetzt; Säuren schlagen durch Zersetzung des alkalischen Cyanmetalls das unlösliche Cyanmetall daraus nieder. Beim Vermischen der Kalium- oder Natrium-Doppelverbindung mit einem andern Metallsalze, dessen Basis ein schweres Metalloxid ist, geschieht es meistens, dafs sich eine neue unlösliche Doppelverbindung bildet, in welcher das Alkalimetall ersetzt ist durch ein Aequivalent des schweren Metalls. Kaliumsilber-Cyanid $Cy_2Ag + Cy_2K$ giebt mit essigsaurem Bleioxid $\bar{A} + PbO$, Bleisilber-Cyanid $Cy_2 Ag + Cy_2 Pb$ und essigsaures Kali. Die löslichen alkalischen Cyanmetalle bilden mit den unlöslichen Chlor-, Iod- und Brom-Metallen ebenfalls sehr häufig Doppelverbindungen; ähnliche Verbindungen bilden viele lösliche Chlormetalle mit unlöslichen Cyanmetallen.

Ganz eigenthümlich verhalten sich die Doppelverbindungen des Eisencyanürs, Eisen- und Kobalt-Cyanids mit andern Cyanmetallen, und namentlich mit Cyanwasserstoffsäure; die letzteren sind löslich im Wasser, kristallisirbar; sie besitzen einen entschieden sauren Geschmack, die Fähigkeit Pflanzenfarben bleibend zu röthen, die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zu zersetzen und die Alkalien vollkommen zu neutralisiren — Eigenschaften, welche die Blausäure für sich nicht besitzt. In diesen Verbindungen hat die Blausäure gänzlich ihre giftigen Eigenschaften verloren. Das Eisen, was damit verbunden ist, wird durch Alkalien, durch lösliche Schwefelmetalle, durch keins der gewöhnlichen Reagentien angezeigt.

### *Constitution der Doppelverbindungen des Cyans mit Eisen.*

Wir nehmen an, dafs diese Verbindungen ein zusammengesetztes Radikal von derselben procentischen Zusammensetzung, wie das Cyan, enthalten, dessen Atomgewicht aber dreimal so hoch ist, in Verbindung mit 1 Aeq. Eisen, ein Radikal, welches mit 2 Aeq. (4 At.) Wasserstoff sich zu einer zweibasischen Säure vereinigt. Wir nennen das Radikal *Ferrocyan*, die Säure *Ferrocyanwasserstoffsäure*, die Verbindungen des Radikals mit Metallen, welche den niedern Oxidationsstufen entsprechen, *Ferrocyanüre*, die andern *Ferrocyanide*. Das Ferrocyan besteht aus

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff<br>6 At. Stickstoff | } = 3 Aeq. = 6 Atome Cyan | = 989,73 |
| 1 At. Eisen | | = 339,21 |
| 1 At. Ferrocyan | | = 1328,94 |

Das Symbol dieser Verbindung ist **Cfy**.

Hiernach drückt die Formel Cfy + 4H Ferrocyanwasserstoffsäure.

Cfy + 2K Ferrocyankalium.

$Cfy + \left.\begin{matrix}K\\Ca\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}K\\Ba\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}K\\Sr\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}K\\Mg\end{matrix}\right\}$ Ferrocyanüre mit 2 basischen Metallen.

$2Cfy + \left.\begin{matrix}3Fe\\K\end{matrix}\right\}$ Ferrocyankaliumeisen.

$3Cfy + 2Fe_2$ Berlinerblau.

$3Cfy + \left.\begin{matrix}2Fe_2\\Fe_2O_3\end{matrix}\right\}$ basisches Berlinerblau.

$2Cfy + \left.\begin{matrix}Fe_2\\K\end{matrix}\right\}$ lösliches Berlinerblau.

$2Cfy + \left.\begin{matrix}3Zn\\K\end{matrix}\right\}$ Ferrocyanzinkkalium.

### *Ferrocyanwasserstoffsäure.* Formel: $Cfy\,H_4 + aq.$

| | |
|---|---|
| 1 At. Ferrocyan | = 1328,940 |
| 2 Aeq. Wasserstoff (4 Atome) | = 24,959 |
| 1 At. hypoth. trockn. Säure | = 1353,899 |
| 1 At. Wasser | = 112,480 |
| 1 At. Ferrocyanwasserstoffsäure | = 1466,379 |

*Synonyme. Wasserstoffeisencyanür*, *Eisenblausäure.* Entdeckt von *Porrett.*

*Darstellung.* Ferrocyanblei oder Ferrocyankupfer wird, im frisch niedergeschlagenen Zustande, durch Schwefelwasserstoffsäure zerlegt, die Flüssigkeit vom gebildeten Schwefelblei abfiltrirt und im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure abgedampft. (*Berzelius.*) — Oder reines Berlinerblau wird mit dem zehnfachen Volumen concentrirter Salzsäure zusammengestellt, und sobald die blaue Farbe verschwunden und der unlösliche Theil gelb oder braun geworden ist, mit concentrirter Salzsäure wohl ausgewaschen, die feuchte Masse auf einem Ziegelstein ausgebreitet, unter eine Glocke mit gebranntem Kalk gebracht, nachdem sie trocken ist, in Weingeist gelöst und diese Auflösung an der Luft verdampft. (*Robiquet.*)

*Eigenschaften.* Weifse, undeutlich kristallinische Masse, oder kleine körnige, zuweilen nadelförmige Kristalle, welche an der Luft sich blau färben, die wässerige Auflösung wird beim Sieden zerlegt in Blausäure und einen weifsen, sich an der Luft blau färbenden Niederschlag; ihr chemisches Verhalten ist oben erwähnt worden. Das hypothetische Radikal dieser Säure ist (wahrscheinlich) nicht isolirbar.

*Ferrocyanammonium, Ferrocyanwasserstoffsaures Ammoniak, eisenblausaures Ammoniak,* $Cfy + 2N_2H_8 + 3aq.$ *Darstellung:* Ferrocyan-

blei wird mit kohlensaurem Ammoniak erwärmt, das gebildete kohlensaure Bleioxid abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Kristallisation abgedampft. *Eigenschaften.* Dieses Salz ist isomorph mit dem Ferrocyankalium. Die Kristalle sind weifs oder gelblichweifs, durchsichtig, luftbeständig, leichtlöslich in kaltem, zersetzbar in Cyanammonium und Eisencyanür in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bildet mit Salmiak ein Doppelsalz, welches durch Kochen einer Auflösung von gleichen Theilen Ferrocyankalium und Salmiak in 6 Th. Wasser, nach der Trennung vom abgeschiedenen Eisencyanür, nach dem Erkalten in grofsen citrongelben, spröden und luftbeständigen Kristallen anschiefst; enthält gleiche Atomgewichte Ferrocyanammonium, Salmiak und 3 At. Wasser. (*Bunsen.*)

### *Ferrocyanwasserstoffsäure und Metalloxide.*

Beim Zusammenbringen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Metalloxiden wird ihr Wasserstoff von dem Sauerstoff des Oxids zu Wasser reducirt, es entsteht eine Verbindung des Metalls mit dem Radikal der Säure; da nun 1 At. dieser Säure 4 At. Wasserstoff enthält, so folgt daraus von selbst, dafs sie 2 At. der zahlreichsten Klasse von Oxiden aufnimmt, von denen 1 At. Oxid 1 At. Sauerstoff enthält; wir nennen sie *Ferrocyanüre* oder *Ferrocyanide.*

Die Ferrocyanide werden ohne Ausnahme durch die Rothglühhitze bei Abschlufs der Luft zerlegt, diejenigen, welche ein Alkalimetall enthalten, in das Cyanür dieses Metalls und in eine Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen, unter Entwickelung von Stickgas; alle andern in Kohlenmetalle und Metalle, mit oder ohne Entwickelung von Cyangas. Alle löslichen Ferrocyanüre werden durch Kochen mit Quecksilberoxid in Quecksilbercyanid, freies Alkali und Eisenoxidcyanür zerlegt. Bei Gegenwart der Luft calcinirt verwandeln sich die Ferrocyanide des Kaliums und Natriums in cyansaure Alkalien und in Eisenoxidoxidul oder Kohleneisen.

Diese Verbindungen enthalten meistens eine gewisse Menge Kristallwasser, was sie beim Erhitzen verlieren. Ferrocyan-Zink, -Kupfer, -Quecksilber verbinden sich mit Ammoniak zu besonderen, meistens kristallinischen Doppelverbindungen. (*Bunsen.*)

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, lösen sich die meisten Ferrocyanverbindungen ohne Zersetzung auf, oder sie vereinigen sich damit, indem sie ihre Farbe verlieren, zu salzartigen Verbindungen, in denen das Ferrocyanid die Rolle einer Basis spielt. Durch Salpetersäure werden sie zersetzt, manche unter Entwickelung von Cyangas und Bildung von Ferridcyanmetallen.

Werden die im Wasser löslichen Ferrocyanüre mit andern verdünnten Säuren zum Sieden erhitzt, so wird die Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden; sie zerfällt bei dieser Temperatur in Blausäure, welche entweicht, und in weifses kaliumhaltiges Eisencyanür, was an der Luft Sauerstoff absorbirt und blau wird.

### *Ferrocyankalium.* (*Kalium ferrocyanatum.*)

Formel: Cfy + 2K + 3aq.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Ferrocyan | = 1328,94 |
| 2 At. Kalium | = 979,83 |
| 1 At. Ferrocyankalium | = 2308,77 |
| 3 At. Wasser | = 337,44 |
| 1 At. krist. Salz | = 2646,21 |

*Synonyme.* Kaliumeisencyanür, Cyaneisenkalium, Eisencyankalium, Blutlaugensalz, blausaures Eisenoxidulkali (Kali ferrohydrocyanicum).

§. 58. *Darstellung.* Diese Verbindung kommt sehr rein im Handel vor und wird im Grofsen durch glühendes Schmelzen stickstoffhaltiger Substanzen (Horn, Klauen, getrockne-

tem Blut) mit 2 bis 3 Theilen kohlensaurem Kali, in eisernen Gefäfsen, Auslaugen der wohlgeflossenen und erkalteten Masse mit kochendem Wasser, und Kristallisation dargestellt. Im Kleinen erhält man sie durch Kochen von Berlinerblau mit kohlensaurem Kali.

Beim Schmelzen von Kohle und stickstoffhaltigen Materien mit kohlensaurem Kali in der Rothglühhitze wird das Kali durch die Kohle reducirt zu Kalium, durch dessen Wirkung auf die übrigen stickstoffhaltigen Substanzen Cyankalium als das Hauptprodukt gebildet wird. Die glühend geflossene Masse enthält keine Spur Ferrocyankalium, sie enthält aber, in Gestalt eines schwarzen Schlamms, eine grofse Menge theils feinzertheiltes metallisches, theils Kohleneisen. Wird die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt und die Lauge abgedampft, so erhält man kein Ferrocyankalium, wird sie aber bei Zutritt der Luft mit Wasser übergossen und einige Stunden gelind erwärmt, so wird Sauerstoff aus der Luft mit grofser Schnelligkeit absorbirt und eine gelbe Auflösung gebildet, welche reichlich Ferrocyankalium enthält. Eine Auflösung von reinem Cyankalium löst nemlich bei Gegenwart von Sauerstoff und metallischem Eisen unter Bildung von Kaliumoxid das metallische Eisen auf; das Kalium des Cyankaliums giebt also hierbei, indem es sich in Oxid verwandelt, das mit ihm verbundene Cyan an das Eisen ab, wodurch dieses zu Eisencyanür und dadurch fähig wird, sich mit dem übrigen Cyankalium zu Ferrocyankalium zu verbinden. Bei Abschlufs der Luft löst sich das metallische Eisen unter Wasserstoffgasentwickelung auf.

Die rohe geschmolzene Masse enthält eine grofse Menge freies Kali, welches mit Cyankalium in Auflösung beim Sieden derselben eine Zersetzung des letzteren in ameisensaures Kali und Ammoniak veranlafst; Wird die thierische Materie in offenen Gefäfsen mit Kali geschmolzen, so verbrennt ein Theil des gebildeten Cyankaliums zu cyansaurem Kali, was beim Sieden seiner Auflösung ebenfalls zerlegt wird in Ammoniak und doppelt kohlensaures Kali. Die Menge des gebildeten Ammoniaks steht in genauem Verhältnifs zu dem Verlust an Cyankalium, den man in dieser Operation erleidet.

Am besten ist es, die Auflösung der rohen Masse (Blutlauge) mit Zusatz von metallischem Eisen gelinde zu erwärmen, oder ein Drittel dem Volum oder Gewichte nach mit schwefelsaurem Eisenoxidul vollkommen zu fällen, den erhaltenen Brei mit den andern zwei Drittel zu mischen und zum Kochen zu bringen. Hierbei erhält man schwefelsaures Kali und alles Cyankalium ist ohne Verlust in Ferrocyankalium verwandelt. Die Lauge läfst sich ohne Zersetzung abdampfen und durch Kristallisation kann schwefelsaures Kali von Ferrocyankalium leicht geschieden werden. Die rohe Blutlauge enthält meistens noch Schwefelcyankalium, Schwefelkalium, ameisensaures und kohlensaures Kali, welche in der Mutterlauge zurückbleiben.

§. 59. *Eigenschaften.* Kristallisirt in grofsen, an den Endkanten und Ecken abgestumpften, quadratischen kurzen Säulen, oder Tafeln, deren Kernform ein Quadratoctaeder ist, von rein citrongelber Farbe, von 1,832 spec. Gewicht, hat einen bitterlich süfsen, hintennach salzigen Geschmack, ist luftbeständig, verliert bei 100° 12,82 p. c. (= 3 At.) Wasser und wird weifs; löst sich in 4 Th. kaltem, in seinem doppelten Gewicht siedendem Wasser; unlöslich in Weingeist, durch den es aus seiner wäfsrigen Auflösung in glänzenden gelblichen Blättchen gefällt wird. Wird durch Salpetersäure unter Entwickelung von Cyangas, und durch Chlor in Ferridcyankalium zersetzt. Durch Glühhitze wird es zersetzt in Kohlen-

eisen und Cyankalium, bei Zutritt der Luft calcinirt verwandelt sich das Cyankalium in cyansaures Kali. Das Ferrocyankalium bildet mit andern Ferrocyanüren Doppelverbindungen; es dient als Reagens auf Eisenoxid in seinen Salzen. Bei dieser Anwendung ist zu beachten, dafs die Auflösung des Eisenoxidsalzes nie alkalisch reagiren darf, indem alle Flüssigkeiten, welche Eisenoxid neben freiem Ammoniak enthalten, durch Ferrocyaneisen nicht niedergeschlagen werden.

*Anwendung.* Zur Darstellung der Blausäure und des Cyanquecksilbers, Berlinerblau's etc. Wirkt in grofsen Dosen genommen purgirend, nicht giftig.

*Ferrocyannatrium. Cyaneisennatrium, Natriumeisencyanür,* Cfy + 2Na + 12aq. *Darstellung:* Aus Berlinerblau durch Kochen mit kohlensaurem Natron. *Eigenschaften:* Kristallisirt in gelben, vierseitigen, mit zwei Flächen zugespitzten Säulen, an der Luft verwitternd, enthält 59 p. c. (12 At.) Kristallwasser, in 4½ Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich.

*Ferrocyanbarium,* Cfy + $Ba_2$. *Darstellung:* Durch Digestion von Berlinerblau mit Barytwasser. Aus der kochendheifsen Auflösung setzt sich dieses Salz in kleinen rhomboidalen Prismen von gelber Farbe ab; ist in 100 Th. kochendem, in 1920 Th. kaltem Wasser löslich, verliert bei 40° 16,58 p. c., in höherer Temperatur 18 p. c. Wasser (6 At.), löst sich in concentrirter Schwefelsäure.

*Ferrocyaneisen,* Cfy, $Fe_2$; unbekannt. (Siehe die Doppelverbindungen des Ferrocyankaliums.)

*Ferrocyanblei,* Cfy, $Pb_2$. *Darstellung:* Durch Vermischen eines löslichen Bleisalzes mit Ferrocyankalium. *Eigenschaften:* Weifser Niederschlag, mit einem Stich ins Gelbliche; nach dem Trocknen wasserfrei.

*Ferrocyanzink,* Cfy, $Zn_2$. Durch Vermischen von einer Auflösung eines löslichen Zinksalzes mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Weifser Niederschlag.

*Ferrocyankupfer,* Cfy, $Cu_2$. *Darstellung:* Durch Vermischen von einem löslichen Kupferoxidsalz mit Ferrocyankalium. *Eigenschaften:* Schön rothbrauner, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag, $\frac{1}{60000}$ Kupferoxid kann in einer Flüssigkeit durch Ferrocyankalium durch die entstehende rothbraune Farbe noch erkannt werden.

*Ferrocyanquecksilber,* Cfy, $Hg_2$. Beim Vermischen einer Quecksilberoxid- oder Oxidulauflösung mit Ferrocyankalium entsteht ein weifser Niederschlag, der sich von selbst, noch schneller beim Erwärmen, bei Oxidulsalzen, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, in Cyanquecksilber, was sich auflöst, und in Eisencyanür zersetzt, welches letztere ungelöst zurückbleibt.

*Silbersalze* werden durch Ferrocyankalium weifs, *Zink-* und *Wismuthsalze* ebenfalls weifs, *Nickelsalze* grünlichweifs, *Kobaltoxidulsalze* grünlich gefällt, durch Aufnahme von Wasser wird dieser Niederschlag grauroth, *Manganoxidulsalze* geben einen weifsen Niederschlag, später pfirsichblüthroth werdend.

## *Ferrocyanid-Eisen.* Formel: 3Cfy + $2Fe_2$

| | |
|---|---|
| 3 At. Ferrocyan | = 3986,82 |
| 4 At. Eisen | = 1356,84 |
| 1 At. hypoth. trocknes Berlinerblau | = 5343,66 |

*Synonyme.* Berlinerblau, Pariserblau, blausaures Eisenoxidul, Eisencyanürcyanid. (Coeruleum Berolinense, Ferrum hydrocyanicum oxydooxydulatum.)

Entdeckt von *Diesbach* in Berlin. — Entsteht, wenn Eisenoxidsalze mit löslichen Ferrocyanmetallen zusammengebracht werden; in ihrer Farbe ähnliche, aber in der Zusammensetzung verschiedene Verbindungen, die ebenfalls mit dem Namen *Berlinerblau* bezeichnet werden, erhält man durch Fällung von Ferridcyankalium mit einem Eisenoxidulsalz, Zusatz von einer Säure, und Aussetzen des Niederschlags an die Luft bis er blau geworden ist.

§. 60. *Darstellung.* Durch Fällung einer Auflösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxid mit Ferrocyankalium, wobei ein Ueberschufs des letzteren zu vermeiden ist. Oder 6 Theile Eisenvitriol und 6 Th. Ferrocyankalium werden jedes für sich in 15 Th. Wasser gelöst und miteinander gemischt, sodann unter beständiger Bewegung 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 24 Th. rauchende Salzsäure zugesetzt. Nach einigen Stunden giefst man nun zu dieser Mischung in kleinen Portionen eine klare Auflösung von 1 Th. Bleichkalk (unterchlorigsauren Kalk mit Chlorcalcium) in 80 Th. Wasser. Man hat zu beachten, dafs der Zusatz von Bleichkalklösung augenblicklich unterbrochen werden mufs, sobald sich unter Aufbrausen Chlorgas entwickelt. Nach einigen Stunden Ruhe wird der erhaltene Niederschlag vollkommen ausgewaschen (*Hochstätter*) und entweder in gewöhnlicher oder in höherer Temperatur getrocknet. Oder man erhitzt den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, bis dafs er tief dunkelblau geworden ist. Giebt das schönste Produkt.

§. 61. *Eigenschaften.* Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist das Berlinerblau eine dunkel sammtblaue, leichte, poröse, bei hoher Temperatur getrocknet hingegen eine dunkel kupferrothe, im Strich blaue Masse, geschmacklos, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, nicht giftig. Die im Handel vorkommende Malerfarbe enthält wechselnde Mengen zugesetzter Erden. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen entwickelt es Wasser, blausaures und kohlensaures Ammoniak, es bleibt Kohleneisen; an der Luft läfst es sich mit einem glühenden Körper entzünden und verglimmt zu Eisenoxid; durch rauchende Salpetersäure wird es zersetzt, concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer weifsen kleisterartigen Masse. Concentrirte Salzsäure entzieht ihm Eisenoxid und hinterläfst Ferrocyanwasserstoffsäure; wird durch Schwefelwasserstoffsäure weifs, an der Luft wieder blau, ähnlich wirken darauf metallisches Eisen und Zink. Durch Quecksilberoxid wird es zerlegt in Cyanquecksilber und in ein unlösliches Gemenge von Eisenoxid mit Eisencyanür; durch Alkalien in lösliche Ferrocyanmetalle und in Eisenoxid.

In Beziehung auf die Zusammensetzung dieser Verbindung weifs man mit Gewifsheit, dafs sie von den übrigen Ferrocyanverbindungen verschieden ist. Es enthält Wasserstoff und Sauerstoff, die sich ohne Zersetzung der Verbindung nicht abscheiden lassen, so dafs man es mithin als eine Verbindung von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Eisenoxid, die sich ohne Reduction mit einander vereinigt haben, betrachten mufs. Nach den Versuchen von *Berzelius* verhält sich das Gewicht des Eisens in der Ferrocyanwasserstoffsäure zu dem des Oxiduls wie 3 : 4, woraus hervorgeht, dafs sich bei seiner Bildung 3 At. Ferrocyankalium mit 2 At. Eisenoxid zerlegt haben in 6 At. eines Kalisalzes und in Berlinerblau.

$$3\,Cfy + 6\,K$$
$$2\,F_2 + 6\,O$$
$$\overline{(3\,Cfy + 2\,F_2) + 6\,KO}$$

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Berlinerblau unter Cyanentwickelung weifs, im Dunkeln durch Sauerstoffaufnahme wieder blau (*Chevreul*). Die Farbenänderung im Lichte von Zeugen, die mit Berlinerblau gefärbt sind, beruht auf dieser eigenthümlichen Zersetzung; bei dem Wiederblauwerden des weifs gewordenen Berlinerblau's entsteht sogenanntes basisches Berlinerblau.

## *Ferrocyanüre mit zwei basischen Metallen.*

Wenn man concentrirte Auflösungen von Baryt-, Strontian-, Kalk-, Bittererde-, Eisenoxidul-, Manganoxidul-, Kupferoxid-Salzen etc. in eine Auflösung von Ferrocyankalium giefst, so entstehen weifse häufige, meistens kristallinische Niederschläge, welche Verbindungen sind, in denen 1 At. Kalium ersetzt ist durch 1 At. eines andern Metalls. Chlorcalcium giebt mit Ferrocyankalium z. B. Chlorkalium und Ferrocyankalium-Calcium $Cl_2, Ca + Cfy + 2K = Cl_2K + Cfy + K, Ca$.

Die Doppelcyanüre, welche Alkalimetalle enthalten, sind meistens, wiewohl schwer, löslich im Wasser, sie enthalten eine gewisse Menge Kristallwasser; wenn sie getrocknet einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, so verglimmen sie mit einer lebhaften Feuererscheinung, es bildet sich hierbei cyansaures Kali. (*Campbell.*)

*Ferrocyankaliumeisen*, $2\,Cfy + \left.\begin{matrix}K\\3Fe\end{matrix}\right\}$ Diese Verbindung erhält man in Gestalt eines bläulich weifsen Niederschlags, wenn eine Eisenoxidulauflösung in eine Lösung von Ferrocyankalium gegossen wird. Durch Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure werden von 3 At. dieser Verbindung 3 At. Kalium und 1 At. Eisen hinweggenommen oder oxidirt, es bleibt Berlinerblau. Der Niederschlag wird an der Luft unter Absorbtion von Sauerstoff blau. Beim Auswaschen löst sich Ferrocyankalium auf, und wenn alle lösliche Salze entfernt sind, so bleibt die folgende Verbindung.

*Basisches Ferrocyanid des Eisens.* Bei fortgesetztem Waschen der blau gewordenen vorhergehenden Verbindung löst sie sich vollständig im Wasser, ohne Eisenoxid zurückzulassen, zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit auf, welche ohne Zersetzung wieder eingetrocknet werden kann. Zusatz von Salzen bewirkt eine Trennung der aufgelösten Verbindung, der Niederschlag ist in reinem Wasser wieder löslich, die wässerige Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt. Zwei Atome Ferrocyankaliumeisen enthalten 1 At. Ferrocyankalium und 3 At. Ferrocyaneisen $3\,Cfy + 6\,Fe$. Von den 6 Atomen Eisen verwandeln sich 2 At. durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff in Oxid. Das Ferrocyankalium löst sich auf, so dafs mithin die blau gewordene lösliche Verbindung durch die Formel $3\,Cfy + \begin{matrix}2Fe_2\\Fe_2O_3\end{matrix}$ ausgedrückt werden mufs, was einer Verbindung von 1 At. Berlinerblau mit 1 At. Eisenoxid entspricht. Bei Gegenwart einer starken Säure wird die Bildung dieses löslichen Salzes verhindert, das Eisenoxid verbindet sich damit, es bleibt Berlinerblau.

*Ferrocyankalium-Ferrocyanideisen.* Der blaue Niederschlag, welcher durch Fällung eines Eisenoxidsalzes mit Ferrocyankalium entsteht, enthält stets, wenn das Eisensalz im Ueberschufs vorhanden ist, wechselnde Mengen von Ferrocyankalium, welches letztere durch anhaltendes Waschen mit Wasser nach und nach, aber schwierig ganz vollständig entfernt werden kann, was den nie fehlenden Kaliumgehalt in dem käuflichen Berlinerblau erklärt; er wechselt von 2 bis 9 p. c. Ist bei dieser Fällung nicht das Eisenoxidsalz, sondern das Ferrocyankalium im Ueberschufs, so ist der Niederschlag ebenfalls blau und ein Gemenge von Berlinerblau mit einer Verbindung von gleichen Atomgewichten Berlinerblau mit Ferrocyankalium $2\,Cfy + \left.\begin{matrix}Fe_2\\K\end{matrix}\right\}$; die letztere löst sich beim Waschen zu einer tief blauen Flüssigkeit auf, welche ebenfalls ohne Zersetzung abgedampft und in Gestalt einer dunkelblauen glänzenden Masse erhalten

werden kann. Durch Zusatz von Salzen, zu ihrer Auflösung im Wasser, wird sie gefällt, ohne hierdurch ihre Auflöslichkeit in reinem Wasser zu verlieren; durch ihre Fällbarkeit mittelst Alkohol unterscheidet sie sich von dem löslichen basischen Berlinerblau.

### *Ferrocyankalium - Ferrocyanzink.*

Formel: $2\,Cfy + \left.\begin{matrix}Zn_3\\K\end{matrix}\right\} + 6\,aq.$

*Synonyme.* Zinkeisencyanür, blausaures Eisenoxidulzinkoxid. (Zincum ferrohydrocyanicum.)

*Mosander* zeigte zuerst, dafs der Niederschlag, den man aus Zinkoxidsalzen mit Ferrocyankalium erhält, nicht reines Ferrocyanzink, sondern eine Doppelverbindung desselben mit Ferrocyankalium ist.

§. 62. *Darstellung.* Die Auflösung eines eisenfreien Zinkoxidsalzes wird mit einer Lösung von Ferrocyankalium niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

§. 63. *Eigenschaften.* Weifses, geschmackloses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver; enthält 1 At. Ferrocyankalium, 3 Atome Ferrocyanzink und 12 Atome Wasser.

Eine bläuliche Farbe zeigt eine Beimischung von Berlinerblau an. — Wird als Arzneimittel angewendet.

### *Ferridcyan.* Formel: 2 Cfy.

Durch Behandlung einer Auflösung von Ferrocyankalium mit Chlor wird aus dieser Kaliumverbindung eine neue gebildet, deren Radikal doppelt so viel Cyan und Eisen enthält als das Ferrocyan. Wir nennen es *Ferridcyan;* es verbindet sich mit 3 Aeq. (6 At.) Wasserstoff zu einer dreibasischen Säure. Alle Verbindungen des Ferridcyans sind entdeckt und analysirt von *L. Gmelin.*

### *Ferridcyanwasserstoffsäure.* Formel: $2\,Cfy + 6\,H.$

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Ferridcyan | = 2657,88 |
| 3 Aeq. Wasserstoff | = 37,43 |
| 1 Aeq. Ferridcyanwasserstoffsäure | = 2695,31 |

*Darstellung.* Ferridcyanblei wird feucht vermittelst Schwefelwasserstoffsäure oder vorsichtig zugesetzter verdünnter Schwefelsäure zersetzt; nach der Filtration hat man eine hellgelbe Flüssigkeit, welche bei behutsamem Abdampfen bräunliche Kristalle von säuerlich herbem Geschmack absetzt; in der Wärme abgedampft bleibt ein dunkelbraunes Pulver ungelöst, die Auflösung zersetzt sich leicht nach einiger Zeit, schneller in der Wärme; es scheidet sich hierbei ein blaues kristallinisches Pulver ab.

### *Ferridcyanwasserstoffsäure und Metalloxide.*

Die Ferridcyanwasserstoffsäure vereinigt sich mit Metalloxiden zu Ferridcyanmetallen, von denen die Verbindungen mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden, sowie die dem Eisenoxid entsprechende Verbindung im Wasser löslich sind; die übrigen sind im Wasser nicht löslich; die letzteren werden dargestellt durch gegenseitige Zersetzung eines löslichen Ferridcyanmetalls mit den entsprechenden Metallsalzen.

*Ferridcyankalium.* Formel: $2\,Cfy + 3\,K$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 Aeq. Ferridcyan | = | 2657,88 |
| 3 At. Kalium | = | 1469,76 |
| 1 At. Ferridcyankalium | = | 4127,64 |

Entdeckt von *L. Gmelin.* Durch eine Auflösung von Ferrocyankalium leitet man so lange Chlorgas, bis die Flüssigkeit Eisenoxidsalze nicht mehr blau fällt; man dampft ab und reinigt die durch Abkühlen erhaltenen Kristalle durch neue Kristallisationen vom beigemischten Chlorkalium.

*Erklärung.* 2 At. Ferrocyankalium $2\,Cfy + 4\,K$ zerlegen sich mit 1 Aeq. Chlor in 1 Aeq. Ferridcyankalium $2\,Cfy + 3\,K$ und in Chlorkalium $Cl_2$, K.

*Eigenschaften.* Morgenrothe, durchsichtige, glänzende, wasserfreie, gerade rhombische, luftbeständige Säulen, in 3,8 kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; die Kristalle verbrennen in einer Lichtflamme mit lebhaftem Funkensprühen; bei Abschlufs der Luft erhitzt entweicht Cyan und Stickgas, es bleibt Kohlenstoffeisen und Ferrocyankalium. Die wässerige Auflösung wird durch Chlor und Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, bei letzterer unter Fällung von Schwefel und Eisencyanür und Bildung von Ferrocyankalium und Blausäure; sie ist eins der empfindlichsten Reagentien auf Eisenoxidul, mit welchem sie einen dem Berlinerblau ähnlichen Niederschlag bildet; Eisenoxidsalze werden davon nicht gefällt.

*Ferridcyaneisen.* Formel: $2\,Cfy, 3\,Fe$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 Aeq. Ferridcyan | = | 2657,88 |
| 3 At. Eisen | = | 1017,63 |
| 1 At. Ferridcyaneisen | = | 3675,51 |

Diese Verbindung kommt ebenfalls im Handel als Berlinerblau vor, sie ist aber etwas heller von Farbe, und unterscheidet sich vorzüglich durch ihre Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Berlinerblau. Man erhält diese Verbindung durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxidul mit Ferridcyankalium, oder mit einer Mischung von Ferrocyankalium mit unterchlorigsaurem Natron, welcher man eine gewisse Quantität Salzsäure zugesetzt hat. In dieser Sorte von Berlinerblau sind die drei Atome Kalium des Ferridcyankaliums vertreten durch 3 At. Eisen. Bei gleichem Cyangehalt verhält sich das Eisen in dem Ferridcyaneisen zu dem in dem gewöhnlichen Berlinerblau wie 14 : 15, was durch nachstehende Formeln anschaulich ist:

$6\,Cfy + 8\,Fe$ gewöhnliches Berlinerblau
$6\,Cfy + 9\,Fe$ Berlinerblau aus dem Ferridcyankalium.

Das unter dem Namen *Turnbull's Blau* im Handel vorkommende, ausgezeichnet schöne, Berlinerblau ist Ferridcyaneisen; es wird leicht durch sein Verhalten gegen Ferrocyankalium erkannt, mit dem es sich beim Kochen zerlegt in Ferridcyankalium, was sich auflöst, und in einen grauen unlöslichen Rückstand von Ferrocyaneisen mit Ferrocyankalium. (*Campbell.*)

## *Kobaltcyanidverbindungen.*

Von *L. Gmelin* entdeckt. Die dem Kobaltoxid, $Co_2O_3$, proportionale Cyanverbindung ist bis jetzt nicht dargestellt worden; mit 3 Aeq. Blausäure vereinigt bildet sie die Kobaltcyanidwasserstoffsäure, analog in ihrer Zusammensetzung der Ferridcyanwasserstoffsäure. Diese Säure besteht im wasserfreien Zustande aus 12 At. = 6 Aeq. Cyan, 2 At. Kobalt und 6 At. Wasserstoff, sie ist eine dreibasische Säure. Wir bezeichnen 1 At. ihres Radikals mit $2\,CKy$; seine Verbindungen sind folgende:

2CKy = $Cy_{12}Co_2$ = Radikal.
2CKy + 6H Kobaltcyanidwasserstoffsäure.
2CKy + 3K Kobaltcyanid-Kalium.
2CKy + 3Pb Kobaltcyanid-Blei.
2CKy + 3Ag Kobaltcyanid-Silber.

## *Kobaltcyanidwasserstoffsäure.*

Formel: $Cy_{12}Co_2H_6$ = 2CKy + 6H. *Darstellung:* Man zersetzt Kobaltcyanidblei durch Schwefelwasserstoffsäure, filtrirt die klare Flüssigkeit vom Schwefelblei ab und dampft bis zur Kristallisation ein. *Eigenschaften:* Farblose fasrige Kristalle, von stark saurem Geschmack, zerfliefslich in feuchter Luft, sehr löslich im Wasser, die Auflösung zerlegt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen, sie kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt und abgedampft werden; die Kristalle verlieren in höherer Temperatur Wasser, sodann Blausäure; es bleibt ein blauer Rückstand, der beim Glühen zu Oxid verglimmt. (*Zwenger.*)

## *Kobaltcyanidkalium.*

Formel: $Cy_{12}Co_2$ + 3K = 2CKy + 3K. Von *L. Gmelin* entdeckt. *Darstellung:* Kohlensaures oder reines Kobaltoxidul (Co+O) oder Kobaltcyanür wird mit Kalilauge, die man mit einem Ueberschufs von Blausäure versetzt hat, gelinde bis zur vollständigen Auflösung erwärmt, die Auflösung zur Kristallisation eingedampft und die gebildeten rothgelben Kristalle durch neue Kristallisationen gereinigt. *Eigenschaften:* Kristallisirt in beinahe farblosen oder schwach gelblichen, geschobenen 4seitigen Säulen von der Form des Ferridcyankaliums; sie sind wasserfrei, schmelzbar zu einer grünen Flüssigkeit. Löst sich in heifsem Wasser leichter wie in kaltem; die Auflösung ist farblos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, unzersetzbar durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, sie fällt nicht die Eisenoxidsalze und giebt mit Kobaltoxidulsalzen einen rosenrothen Niederschlag.

## *Kobaltcyanidblei.*

Durch Fällung von Kobaltcyanidkalium mit neutralem essigsaurem Kali entsteht ein unbedeutender weifser Niederschlag. Bei Zusatz von Ammoniak erfolgt vollständige Fällung. Weifser pulveriger Niederschlag.

## *Kobaltcyanidsilber.*

*Darstellung:* Durch Vermischen von salpetersaurem Silberoxid mit Kobaltcyanidkalium. *Eigenschaften:* Weifser kristallinischer Niederschlag, löslich in Ammoniak, in der Wärme damit eine in farblosen durchsichtigen Säulen kristallisirende Doppelverbindung bildend.

## *Constitution der Ferrocyanverbindungen nach Berzelius.*

Nach *Berzelius* bilden die Cyanide Doppelverbindungen untereinander, ähnlich den Doppelsalzen, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden; in diesen Verbindungen ist 1 Atom Eisencyanür vereinigt mit 2 At. einer andern Cyanverbindung, in der Art also, dafs wenn man sich die Metalle darin mit Sauerstoff verbunden denkt, dafs der Sauerstoff des Eisenoxiduls halb so viel beträgt, als der des andern Metalloxids. Hiernach ist:

| | |
|---|---|
| Eisencyanür | $Cy_2Fe$ |
| Ferrocyanwasserstoffsäure | $Cy_2Fe + Cy_4H_4$ Wasserstoffeisencyanür. |
| Ferrocyankalium | $Cy_2Fe + Cy_4K_2$ Kaliumeisencyanür. |
| Ferrocyankaliumcalcium | $Cy_2Fe, Cy_4K_2 + Cy_2Fe, Cy_4Co_2$ |
| Berlinerblau | $2Cy_6Fe_2 + 3FeCy_2$ |
| Basisches Berlinerblau | $2Cy_6Fe_2, 3FeCy_2 + Fe_2O_3$ |
| Auflösliches Berlinerblau | $2KCy_2, FeCy_2 + 2Cy_6Fe_2, 3FeCy_2$ |

### *Ferridcyan- und Kobaltcyanid-Verbindungen nach Berzelius.*

Diese Verbindungen sind nach *Berzelius Doppelcyanide*, worin 1 At. Eisencyanid, oder Kobaltcyanid in seiner Zusammensetzung proportional mit dem Eisenoxid und Kobaltoxid, vereinigt ist mit 3 Atomen eines andern Cyanürs. Hiernach ist:

| | | |
|---|---|---|
| Ferridcyanwasserstoffsäure | $Fe_2Cy_6 + Cy_6H_6$ | Wasserstoffeisencyanid. |
| Ferridcyankalium | $Fe_2Cy_6 + Cy_6K_3$ | Kaliumeisencyanid. |
| Ferridcyaneisen | $Fe_2Cy_6 + Cy_6Fe_3$ | Eisencyanidcyanür. Berlinerblau *). |
| Kobaltcyanwasserstoffsäure | $Co_2Cy_6 + Cy_6H_6$ | |
| Kobaltcyanidkalium | $Co_2Cy_6 + Cy_6K_3$ | |

### *Constitution der Ferrocyanverbindungen nach Graham.*

Die Ferrocyanverbindungen enthalten eine eigenthümliche Säure, deren Atomgewicht das Dreifache beträgt von dem der Cyanwasserstoffsäure; sie enthält 6 At. Cyan, welche ein Radikal, *Prussine*, bilden in Verbindung mit 6 At. Wasserstoff; diese Säure ist hiernach die der Cyanursäure correspondirende dreibasische Wasserstoffverbindung; bei ihrer Verbindung mit Metalloxiden werden die 6 At. Wasserstoff vertreten durch ihre Aequivalente von Metallen.

| | | |
|---|---|---|
| Prussin | $Pr = Cy_6$ | |
| Prussinwasserstoffsäure | $= Pr + 6H$ | |
| Prussineisenwasserstoff | $= Pr + \left.\begin{matrix}4H\\Fe\end{matrix}\right\}$ | Ferrocyanwasserstoffsäure. |
| Prussineisenkalium | $= Pr + \left.\begin{matrix}2K\\Fe\end{matrix}\right\}$ | Ferrocyankalium. |
| Prussineisenkaliumcalcium | $= Pr + \left.\begin{matrix}K\\Ca\\Fe\end{matrix}\right\}$ | *Mosander's* Salze. |
| Berlinerblau | $= 3Pr + \left\{\begin{matrix}3Fe\\2Fe_2\end{matrix}\right.$ | |
| oder | $Pr, Fe_3 + 2PrFe_2$ | |

Diese Ansicht über die Constitution der Ferrocyanverbindungen würde den Vorzug vor jeder andern haben, wenn sie erklären würde, woher es kommt, dafs das Eisen in dem Ferrocyankalium z. B. nicht ersetzbar ist durch andere Metalle, was der Fall seyn müfste, wenn es als basisches Element darin vorhanden wäre; auf dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse über die Doppelsalze scheint sie nichtsdestoweniger zulässiger zu seyn, als die Ansicht von *Berzelius*.

### *Cyanchlorid.*

Man kennt zwei Verbindungen des Cyans mit Chlor, von gleicher procentischer Zusammensetzung; die eine ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von *Gay-Lussac*, die andere ist fest und kristallinisch und von *Serullas* entdeckt worden.

*Gasförmiges Cyanchlorid.* Entsteht, wenn Chlorgas in wässerige Blausäure geleitet oder wenn Chlorgas mit befeuchtetem Quecksilbercyanid im Dunkeln zusammengebracht wird, oder wenn man Mellon in trocknem Chlorgas erhitzt. Diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von unerträglich durchdringendem Geruch, reizt die Augen heftig zu Thränen, wird bei — 18° C. fest und in langen eisartigen Nadeln kri-

*) Wenn es sich auch nicht bestätigen sollte, dafs die angenommene, von *Berzelius* abweichende Ansicht der wahren Constitution dieser Salze entspricht, so wird eine Vereinfachung dieser Formeln nichtsdestoweniger als eine Aenderung betrachtet werden können, welche für das Verstehen, und namentlich für den Vortrag, einigen Nutzen gewährt.

stallisirbar, die bei — 15° schmelzen und bei — 12° sieden, bei + 20° bleibt es bei einem Druck von 4 Atmosphären flüssig. Wird diese Flüssigkeit sich selbst in zugeschmolzenen Röhren überlassen, so setzen sich ihre Bestandtheile zu festem kristallinischem Chlorcyan um, und es bilden sich darin regelmäfsige Kristalle der folgenden Verbindung (*Persoz*): 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. dieses Gases ohne Veränderung, Alkohol sein 100- und Aether sein 50faches Vol. Von alkalischen Metalloxiden wird es zerlegt, Eisenoxidulsalze werden davon dunkelgrün gefärbt, wenn man der Mischung ein Alkali zusetzt. Setzt man befeuchtetes Cyanquecksilber mit Chlorgas dem Sonnenlicht aus, so entsteht ein gelbes, schweres, ölartiges Liquidum, unlöslich im Wasser, von dem Geruch des gasförmigen Chlorcyans; derselbe Körper scheint durch die Einwirkung des Chlors auf knallsaures Silberoxid zu entstehen. Löst man ihn in Alkohol und vermischt die Auflösung mit Wasser, so schlägt sich eine kampherartige kristallinische Materie nieder. Durch Aussetzen eines Gemenges von feuchtem Chlorgas und Chlorcyangas an das Sonnenlicht, scheinen noch zwei feste Verbindungen zu entstehen. (*Serullas.*) Die wahrscheinliche Formel dieser Verbindung ist $Cy_2Cl_2$.

*Festes Chlorcyan*, entdeckt von *Serullas*. Es entsteht, wenn trocknes Chlorgas mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure zusammengebracht und dem Sonnenlicht ausgesetzt wird; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und festes Chlorcyan, was sich in Kristallen ansetzt; man kann es ebenfalls erhalten, wenn Schwefelcyankalium in einem Strome trocknen Chlorgas erhitzt wird. Im reinen Zustande ist es weifs, sublimirbar in langen durchscheinenden Nadeln, von durchdringendem, den Excrementen der Mäuse ähnlichen Geruch, von scharfem, stechendem Geschmack, von 1,32 spec. Gew., schmilzt bei 140°, sublimirbar bei 190°. Bei Digestion mit Wasser in gelinder Wärme zerlegt es sich in Cyanursäure und Salzsäure, von dieser Zersetzung ausgehend mufs seine Zusammensetzung durch die Formel $Cy_6Cl_6$ ausgedrückt werden; es ist löslich in absolutem Alkohol und Aether ohne Zersetzung.

Mit trocknem Ammoniakgas zusammengebracht verbinden sich beide zu einem vom Wasser nicht weiter zersetzbaren weifsen Körper, unter Bildung von Salmiak; seine Zusammensetzung ist nur unvollkommen bekannt.

## *Cyanbromid.*

*Bromcyan*, $Cy_2Br_2$. Diese Verbindung erhält man leicht und unter heftiger Wärmeentwickelung, wenn 2 Th. Quecksilbercyanid mit 1 Th. Brom in einem Destillirapparate zusammengebracht werden. Bei gelinder Wärme geht, sobald die erste heftige Einwirkung vorüber ist, das Cyanbromid über und füllt den Hals der Retorte in Gestalt von weifsen, farblosen, würfelförmigen Kristallen an, welche äusserst flüchtig, schon bei 15° gasförmig, im Wasser und Alhohol leicht löslich sind. Das Cyanbromid besitzt einen sehr heftigen, äusserst reizenden Geruch und ist giftig.

## *Cyanjodid.*

*Iodcyan*, $Cy_2I_2$. Entsteht beim trocknen Erhitzen von Cyanquecksilber oder -Silber mit Iod (*Wöhler*); am bequemsten erhitzt man in einem Destillirapparate ein Gemenge von Iod, Cyanquecksilber und Wasser (*Mitscherlich*), wo bei gelinder Einwirkung das Cyanjodid sich im Retortenhals in Gestalt eines weifsen kristallinischen Schnees oder langen Nadeln sublimirt; die Kristalle besitzen einen durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, ist im Weingeist, Aether und Wasser ohne Zersetzung löslich, bei 45° vollkommen flüchtig.

### *Cyansulfid.* Formel: $Cy_2\ S_2$.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Cyan | = 329,91 |
| 2 At. Schwefel | = 402,33 |
| 1 Aeq. Schwefelcyan | = 732,24 |

*Synonyme. Schwefelcyan.* Zuerst dargestellt von *J. L.* — Diese Verbindung wird erhalten beim Sättigen einer concentrirten Auflösung eines Schwefelcyanmetalls mit Chlor, oder durch Erhitzen derselben mit Salpetersäure; sie schlägt sich in Gestalt eines hochgelben, nicht kristallinischen, Pulvers nieder, welches trocken seine Farbe behält, leicht, locker und stark abfärbend wird; es ist weder in Wasser, noch in Weingeist oder Aether löslich, wird in der Wärme von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt; von Salpetersäure wird es zersetzt; verbindet sich mit Kalium in der Wärme unter Zersetzung und Bildung von Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium; erleidet eine noch wenig studirte Zersetzung durch Alkalien und lösliche Schwefelmetalle, löst sich leicht und vollständig in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; aus dieser Auflösung fällen Säuren einen neuen Körper in Gestalt eines weifsen oder gelblichweifsen Niederschlags. Seine Zersetzung durch den Einflufs der Wärme ist besonders merkwürdig; als Produkt der trocknen Destillation dieses Körpers erhält man Schwefelkohlenstoff, Schwefel und im Rückstande *Mellon*, was bei höherer Temperatur in Stickgas und Cyangas zerfällt. Von 4 At. Schwefelcyan erhält man 2 At. Schwefelkohlenstoff und 4 At. Schwefel, es bleibt 1 At. Mellon $C_6\ N_8$. (Siehe Zersetzungsprodukte des Schwefelcyans.)

*Lassaigne* beschrieb in den Annales de chimie T. XXXIX, als eine neue Verbindung von Cyan mit Schwefel, einen Körper, den er durch Einwirkung von Schwefelchlorid (Chlorschwefel im Maximo) auf Cyanquecksilber, in Gestalt von glänzenden, farblosen, das Licht stark brechenden Kristallen, von starkem, durchdringendem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, erhalten hatte. Dieser Körper enthielt Chlor, dessen Quantität nicht bestimmt wurde, ferner Schwefel 24 p. c. und Cyan, löste sich im Wasser unter Zersetzung auf; diese Auflösung färbte Eisenoxidsalze roth. Es ist wahrscheinlich, dafs dieser, für eine Verbindung von Cyan (4 At.) mit Schwefel (1 At.) gehaltene, Körper nichts weiter als eine Doppelverbindung von Cyanchlorid mit Schwefelchlorid ist.

### *Schwefelcyanwasserstoffsäure.* Formel: $2\,Cy\,S + H_2$.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Schwefelcyan | = 732,24 |
| 1 Aeq. Wasserstoff | = 12,48 |
| 1 Aeq. Schwefelcyanwasserstoffsäure | = 744,72 |

*Synon. Cyansulfidwasserstoff, Schwefelblausäure.* — Entdeckt von *Rink.* Findet sich in den Saamen und Blüthen der *Cruciferen,* im Speichel der Menschen und Schaafe.

*Darstellung.* Schwefelcyanblei, basisches, wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, mit der Vorsicht, dafs die Flüssigkeit einen Bleigehalt behält, den man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure entfernt, oder man vertheilt Schwefelcyansilber in dem 10fachen Volum Wasser und zersetzt es durch Schwefelwasserstoff.

*Eigenschaften.* Rein sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit, welche sich beim Zutritt der Luft und beim Erwärmen (Destilliren) sehr leicht zersetzt in mannigfaltige Produkte, worunter eins sich als ein citrongelbes, im Wasser unlösliches, Pulver in der Säure absetzt. Kann nicht ohne Wasser bestehen. Beim Zusammenbringen mit Chlor und Salpetersäure wird aus der wässerigen Säure, durch Entziehung von Wasserstoff, Schwefelcyan niedergeschlagen, bei weiterer Einwirkung entsteht Cyansäure und Schwefelsäure, welche erstere in kohlensaures Ammoniak zerfällt; färbt Eisenoxidsalze blutroth; ist nicht giftig.

### *Schwefelcyanwasserstoffsäure und Ammoniak.*

*Schwefelcyan-Ammonium, Schwefelblausaures Ammoniak,* $2 Cy S + N_2 H_8$.

*Darstellung.* Durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und gelindes Verdampfen erhält man eine zerfliefsliche Salzmasse, welche in höherer Temperatur eine eigenthümliche Zersetzung erfährt. Anfänglich entwickelt sich Ammoniakgas, sodann destillirt Schwefelkohlenstoff über und es sublimirt einfach Schwefelammonium. Der Rückstand besteht, wenn die Wärme nicht zu weit getrieben wurde, aus Melam, oder aus einem Gemenge von Melam mit Mellon. Schwefelcyanammonium entsteht ebenfalls beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit Weingeist, der mit Ammoniak gesättigt ist.

### *Schwefelcyanwasserstoffsäure und Metalloxide.*

### *Schwefelcyanmetalle.*

*Synonyme.* Sulfocyanüre, Sulfocyanide.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure mufs als eine dem Hydrat der Cyansäure proportionale Verbindung betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff der letzteren ersetzt ist durch seine Aequivalente von Schwefel. Als Wasserstoffsäure würde die Formel des Cyansäurehydrats seyn
$Cy_2 O_2 + H_2$. Demgemäfs ist die Schwefelcyanwasserstoffsäure
$Cy_2 S_2 + H_2$.
Bei ihrem Zusammenbringen mit den Metalloxiden wird ihr Wasserstoff ersetzt durch 1 Aeq. Metall.

Die löslichen Schwefelcyanmetalle entstehen entweder direkt beim Zusammenbringen der Säure mit dem Metalloxid, oder wenn eine höhere Schwefelungsstufe eines Alkalimetalls in Cyangas geglüht oder in Auflösung damit zusammengebracht wird, oder beim Erhitzen oder Schmelzen löslicher Cyanmetalle mit Schwefel, oder der unlöslichen Cyanmetalle mit löslichen Schwefelalkalimetallen.

Die löslichen Schwefelcyanmetalle färben Eisenoxidsalze blutroth; in wasserfreiem Chlorwasserstoffsäuregas erhitzt, werden sie zerlegt in Chlormetalle und in wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure, die sich augenblicklich in andere Produkte zersetzt. Die Schwefelcyanverbindungen der Alkalimetalle vertragen trocken eine hohe Temperatur, ohne zerlegt zu werden; bei Gegenwart von Sauerstoff verwandeln sie sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in cyan- und schwefelsaure Salze. Die Sulfocyanide der schweren Metalle zerlegen sich beim Glühen in Gemenge von Schwefelmetallen mit Melam, es entweicht bei den meisten Schwefelkohlenstoff und Schwefel, bei höherer Temperatur entwickelt der Rückstand Cyangas und Stickgas im Verhältnifs wie 3 : 1.. In Chlorgas geglüht entstehen Chlormetalle, Mellon, Chlorschwefel, Chlorcyan; es sublimirt ein kleiner Theil Schwefelcyan unverändert; sie sind mehrentheils in Weingeist löslich. — Die Oxidulsalze des Quecksilbers werden durch lösliche Schwefelcyanmetalle in Metall, was sich abscheidet, und in lösliches Quecksilbersulfocyanid zerlegt. — Alle löslichen Schwefelcyanmetalle bilden mit Quecksilbercyanid leicht kristallisirbare Doppelverbindungen.

### *Schwefelcyankalium.* Formel: $2 Cy S + K$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 Aeq. Schwefelcyan | = | 732,24 |
| 1 At. Kalium | = | 489,92 |
| 1 At. Schwefelcyankalium | = | 1222,16 |

*Synonyme. Kaliumsulfocyanid, schwefelblausaures Kali.*

*Darstellung.* Ferrocyankalium wird zur Entfernung alles Kristallwassers schwach geröstet, sodann aufs feinste gepulvert, mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelblumen gut gemengt und in einem eisernen Gefäfse bei schwacher Rothglühhitze zusammengeschmolzen, bis man Blasen durch die schmelzende Masse entweichen sieht, die sich an der Luft mit rothem Lichte entzünden. Die erkaltete Masse löst man in kochendem Wasser auf, setzt so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali zu, als die Flüssigkeit noch getrübt wird, hält die ganze Mischung eine Viertelstunde im Sieden, filtrirt nun von dem Eisenniederschlage ab und dampft zur Kristallisation ein. Durch Auflösung in heifsem Alkohol befreit man die Kristalle von beigemischtem kohlensaurem Alkali.

*Eigenschaften.* Lange, gestreifte, farblose, wasserfreie Säulen von kühlendem, etwas beifsendem Geschmack; schmilzt lange vor dem Glühen zu einer klaren Flüssigkeit, zerfliefst in feuchter Luft, in heifsem Weingeist leicht löslich und daraus kristallisirend beim Erkalten.

*Schwefelcyanblei,* $2\,CyS + Pb$. *Darstellung:* Durch Vermischen concentrirter Auflösungen von essigsaurem Bleioxid und Schwefelcyankalium. Gelbe, undurchsichtige, glänzende Kristalle, die beim Kochen mit Wasser zerlegt werden in Schwefelcyanwasserstoffsäure und in basisches Schwefelcyanblei. *Basisches,* $2\,CyS,\ Pb + PbO$. Beim Vermischen einer Auflösung von Schwefelcyankalium mit basisch essigsaurem Bleioxid; gelblichweifses, im Wasser unlösliches, kristallinisches Pulver.

*Schwefelcyankupfer, Kupfersulfocyanür,* $2CyS + Cu_2$. *Darstellung:* Einer Mischung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxid mit Schwefelcyankalium wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxidul zugesetzt. *Eigenschaften:* Weifser, körniger, im Wasser unlöslicher Niederschlag.

*Schwefelcyansilber. Darstellung:* Durch Fällung von neutralem salpetersaurem Silberoxid mit Schwelcyankalium. Weifser, käsiger, im Wasser unlöslicher Niederschlag; löst sich in Ammoniak und kristallisirt daraus in glänzend weifsen Schuppen.

## *Zersetzungsprodukte des Cyans und seiner Verbindungen.*

### *Cyan und Wasser.*

Eine Auflösung von Cyan im Wasser färbt sich im Lichte schnell, im Dunkeln nach längerer Zeit, braun; es schlagen sich braune Flocken nieder; die Flüssigkeit enthält Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak, Harnstoff und kleesaures Ammoniak (*Wöhler*) aufgelöst; nach der Analyse von *Pelouze* und *Richardson* läfst sich die Zusammensetzung der braunen Materie durch $2\,N_2C_2 + H_2O$ ausdrücken, was einer Verbindung von 2 At. Cyan mit 1 At. Wasser entspricht; sie löst sich in Alkalien und Essigsäure mit Leichtigkeit und bildet mit den schweren Metalloxiden unlösliche Verbindungen. Beim Glühen hinterläfst sie Paracyan. Die verschiedenen Produkte, die bei Zersetzung des Cyans mit Wasser gebildet werden, sind unstreitig Bildungen von verschiedenen Zersetzungsweisen. 2 At. Cyan und 3 At. Wasser enthalten die Elemente von kleesaurem Ammoniak, 4 At. Cyan und 1 At. Wasser die Elemente von 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure. Harnstoff entsteht durch Verbindung der Cyansäure mit Ammoniak; Kohlensäure und Ammoniak durch Zersetzung der Cyansäure mit 3 At. Wasser.

### *Cyan und Ammoniak.*

Leitet man Cyangas in wäfsriges Ammoniak, so geht eine ähnliche Zersetzung vor wie mit Wasser, obwohl in einer viel kürzern Zeit; es scheidet sich eine braune Materie in Menge ab, welche eine gewisse Menge Ammoniak in chemischer Verbindung enthält; die auflöslichen Produkte sind die nämlichen. Nach *Johnston* läfst sich die Zusammensetzung dieses

braunen Körpers durch die Formel $C_6 N_8 H_{12} O_4$ oder durch $C_6 N_6 O + N_2 H_6 + H_6 O_3$ ausdrücken, mithin als eine wasserhaltige Ammoniakverbindung einer Säure, die dreimal so viel Cyan enthält als die Cyansäure und als die erste Oxidationsstufe des Radikals der Cyanursäure.

Durch Glühen dieses braunen Niederschlags erhält man Paracyan, Wasser und kohlensaures Ammoniak. Diese Zersetzung erklärt sich leicht, wenn man erwägt, dafs dieses Produkt als eine Verbindung von Cyan ($C_4 N_4$) mit Ammoniak und Cyansäure sich betrachten läfst, von welchen die letztere durch ihre Zersetzung mit 3 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 Aeq. Ammoniak liefern kann.

### *Paracyan.* Formel: $(C_2 N_2)(C_4 N_4)$.

Entdeckt von *Johnston*. *Darstellung:* Durch Glühen der durch die Zersetzung des Cyans mit Wasser und Ammoniak gebildeten braunen Niederschläge; bleibt in geringer Quantität nach der Zersetzung des Cyanquecksilbers durch Wärme in der Retorte zurück.

*Eigenschaften.* Dunkelbraunes, im Wasser unlösliches Pulver, giebt beim Glühen mit Kupferoxid Stickgas und Kohlensäure im Volumenverhältnifs wie 1 : 2, löst sich in concentrirter Schwefelsäure, unter Zersetzung löslich in Salpetersäure; die letztere Auflösung wird mit Wasser trübe und läfst ein gelbes Pulver fallen, *Paracyansäure (Johnston)*, deren Eigenschaften und Zusammensetzung ein genaueres Studium erwarten.

## *Zersetzungsprodukte des Schwefelcyans.*

### *Mellon.* Formel: $C_6 N_8$.

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff | = | 458,61 |
| 8 At. Stickstoff | = | 708,16 |
| 1 At. Mellon | = | 1166,77 |

Zusammengesetztes Radikal. Entdeckt von *J. L.*

*Bildung.* Wenn man trocknes Schwefelcyan in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, so zerlegt es sich in Schwefelkohlenstoff, in Schwefel und in Mellon. 4 At. Schwefelcyan ($C_8 N_8 S_8$) liefern 4 At. Schwefel ($S_4$), 2 At. Schwefelkohlenstoff ($C_2 S_4$) und 1 At. Mellon ($C_6 N_8$). Diese Materie bleibt ebenfalls bei der trocknen Zerlegung des Schwefelcyankaliums in Chlorgas, gemengt mit Chlorkalium, im Rückstande. Ferner beim Glühen von Melam, Ammelin und Ammelid.

*Eigenschaften.* Citrongelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnter Salz- und Schwefelsäure, löslich unter Zersetzung in Salpetersäure und ätzenden fixen Alkalien; zerlegt sich in starker Glühhitze in Cyangas (3 Vol.) und Stickgas (1 Vol.), verbindet sich direkt mit Kalium unter Feuererscheinung zu Mellonkalium; mit Wasserstoff zu Mellonwasserstoffsäure; zerlegt, mit Iod-, Brom- und Schwefelcyan-Kalium geschmolzen, diese Verbindungen unter Austreibung des Iods, Broms und Schwefelcyans; Verbindungen dieses Radikals mit andern Metalloiden sind nicht bekannt.

### *Mellonwasserstoffsäure.*

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Mellon | = | 1166,77 |
| 1 Aeq. Wasserstoff | = | 12,48 |
| 1 At. Mellonwasserstoffsäure | = | 1179,25 |

Entdeckt von *L. Gmelin*. Formel $C_6 N_8 + H_2$. *Darstellung:* Mellonkalium wird in kochendem Wasser gelöst und mit Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure vermischt. *Eigenschaften:* Schmutzig weifser, gelatinöser Niederschlag, zu einem gelblichen Pulver, *Mellonwasserstoffsäure-Hydrat*, austrocknend, wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser; von schwach saurer Reaction; unzersetzbar durch Salz- und Salpeter-Säure.

### *Mellonwasserstoffsäure und Metalloxide.*

Die Mellonwasserstoffsäure zerlegt sich mit den Metalloxiden zu Mellonmetallen und Wasser; sie zersetzt auf nassem und trocknem Wege die kohlensauren Salze, beim Schmelzen die Iod- und Brommetalle. Die Verbindungen der Mellonwasserstoffsäure mit den alkalischen Erden und Metalloxiden sind im Wasser unlöslich.

### *Mellonkalium.* Formel: $C_6 N_8 + K$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Mellon | = | 1166,77 |
| 1 At. Kalium | = | 489,92 |
| 1 At. Mellonkalium | = | 1656,69 |

*Darstellung.* Schwefelcyankalium wird in einer Porcellanschaale in glühenden Fluſs gebracht, und so lange Mellon hineingetragen, als man noch eine Entwickelung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel bemerkt. Man erhält eine braune, undurchsichtige, glasartige Masse, welche in heiſsem Wasser gelöst nach dem Erkalten wasserhaltige Kristalle von Mellonkalium liefert. Es kann ferner durch Zusammenschmelzen von 5 Th. Antimonchlorür (Spiesglanzbutter) und 8 Th. Schwefelcyankalium dargestellt werden, wenn die nach der Entwickelung des Schwefelkohlenstoffs und Schwefels zurückbleibende, geschmolzene Masse mit kochendem Wasser ausgezogen wird. Bildet sich ferner als Nebenprodukt bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums; ist in der Auflösung in geringer, in dem Rückstande in groſser Menge enthalten und kann durch kochendes Wasser aus letzterem ausgezogen werden.

*Eigenschaften.* Aus Wasser kristallisirt das Mellonkalium in farblosen, feinen, zu dicken Flocken vereinigten Nadeln; eine concentrirte Auflösung gerinnt zu einem weichen, weiſsen Brei; in kaltem Wasser schwerlöslich, die Auflösung ist geschmacklos; enthält Kristallwasser, was es in höherer Temperatur verliert; es schmilzt alsdann ohne Gewichtsverlust zu einem klaren, gelblichen Glase. — Die Auflösung des Mellonkaliums fällt alle Erd- und Metall-Salze.

*Erklärung der Bildung des Mellonkaliums.* Wenn Schwefelcyankalium mit Mellon zusammengeschmolzen wird, so wird Schwefelcyan ausgetrieben, was in der hohen Temperatur für sich wieder in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt. Beim Zusammenschmelzen von 1 At. Antimonchlorür mit 4 At. Schwefelcyankalium entstehen 3 At. Chlorkalium, $3 Cl_2 K$, 1 At. Antimonsulfür, $Sb_2 S_3$, 2 At. Schwefelkohlenstoff, $2 CS_2$, 1 At. Mellonkalium, $C_6 N_8 K$, und 1 At. freier Schwefel. Beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Schwefel entsteht Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen im Minimo; von letzterem zerlegen sich 4 At. in 4 At. Schwefeleisen, $4 Fe S$, 2 At. Schwefelkohlenstoff, $2 C S_2$, und in 1 At. Mellon, welches von seiner Seite 1 At. Schwefelcyankalium zerlegt in Mellonkalium und freies Schwefelcyan, was in dem Moment seiner Bildung in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt.

## *Zersetzungsprodukte des Mellons.*

### *Cyanilsäure.*

Beim anhaltenden Kochen von Mellon mit verdünnter Salpetersäure löst es sich unter Gasentwickelung auf, die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen farblose, wasserfreie, octaedrische Kristalle, welche beim Wiederauflösen in heiſsem Wasser perlmutterglänzende, weiche Blätter von wasserhaltiger Cyanilsäure liefern. Diese Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die kristallisirte Cyanursäure, enthält, wie diese, 4 At. Kristallwasser, was sie bei 100° verliert, indem sie undurchsichtig wird und zu einem weiſsen Pulver zerfällt. Sie verwandelt sich bei der trocknen

Destillation in Cyansäurehydrat, beim Auflösen in Schwefelsäure und Kalilauge in Cyanursäure. Diese Säure ist sehr wenig untersucht. Ihre Bildung läfst sich einigermafsen erklären, wenn man annimmt, dafs 1 Atom Mellon mit den Elementen von 3 At. Wasser zur Entstehung von 1 Atom Cyanilsäure und 1 Aeq. Ammoniak, welches letztere man in der That mit der Salpetersäure vereinigt findet, Veranlassung geben können; hiernach wäre die Bildung derselben aber nicht ausschliefslich abhängig von der Anwendung der Salpetersäure.

### *Mellon und Kali.*

Beim Kochen von Mellon mit Kali löst es sich unter Ammoniakentwickelung auf, die Flüssigkeit giebt, abgedampft, ein in langen Nadeln kristallisirendes, sehr lösliches Kalisalz. Wird die warme Auflösung mit Essigsäure vermischt, so schlägt sich eine Kaliverbindung in glänzenden Schuppen nieder. Durch Auflösung der letzteren in Salpetersäure erhält man eine in glänzenden, durchsichtigen Nadeln kristallisirende kalifreie Substanz, welche Silbersalze weifs niederschlägt; dieser Niederschlag enthält 58,8 p. c. Silber und ist in verdünnter Salpetersäure nicht löslich.

### *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure.*

*Zersetzungsprodukt der Schwefelcyanwasserstoffsäure.* Wenn man Schwefelcyankalium in einem Strom trockner Chlorwasserstoffsäure schmilzt, so scheidet sich Schwefelcyanwasserstoffsäure ab, die sich aber sogleich zerlegt in Schwefelkohlenstoff, Blausäure und einen gelben im Wasser unlöslichen Körper. Geschieht diese Zersetzung in einer Retorte, so findet man den Hals der Retorte mit dieser gelben festen oder rothen Materie in grofser Menge bekleidet, die in heifsem Weingeist löslich ist und sich daraus beim Erkalten in Gestalt einer blafsgelben, kristallinischen, im Wasser wenig löslichen Masse wieder absetzt. Die Zusammensetzung dieser Substanz läfst sich durch die Formel $Cy_2 S_3 + H_2$ ausdrücken, wonach sie 1 At. Schwefel mehr enthält als die Schwefelcyanwasserstoffsäure; sie löst sich in Alkalien leicht und bildet mit den übrigen Metalloxiden eigenthümliche, meistens unlösliche, Verbindungen. *Woskresensky.*

### *Melam.* Formel: $C_{12} N_{22} H_{18}$.

| | |
|---|---|
| 12 At. Kohlenstoff | = 917,220 |
| 22 At. Stickstoff | = 1947,040 |
| 18 At. Wasserstoff | = 112,315 |
| 1 At. Melam | = 2976,575 |

Entdeckt von *J. L.* — Zersetzungsprodukt des Schwefelcyanammoniums.

Wenn Schwefelcyanammonium oder ein Gemenge von 1 Th. Schwefelcyankalium mit 2 Th. Salmiak bis zum Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums erhitzt werden, so zerlegt sich das Schwefelcyanammonium in drei flüchtige und in ein festes Produkt. Die ersteren sind Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, das letztere ist *Melam;* es bleibt mit Chlorkalium gemengt in dem Destillirgefäfs und kann durch Waschen mit Wasser davon getrennt werden.

*Eigenschaften.* Weifsgrauer, nicht kristallinischer, im Wasser, Weingeist und Aether unlöslicher Körper; wird von heifser Kalilauge aufgelöst, ein Theil davon wird hierbei zersetzt, ein anderer schlägt sich daraus beim Erkalten unverändert nieder; löst sich in heifser concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure; Weingeist und Wasser fällen aus dieser Auflösung Ammelid. Wird die Auflösung in diesen concentrirten Säuren nach dem Vermischen mit Wasser mehrere Stunden gekocht, so verwandelt sich das Melam gänzlich in Cyanursäure und Ammoniak. 1 Atom Melam und 12 At. Wasser enthalten die Elemente von 2 At. Cyanursäure und

10 At. Ammoniak.. Löst sich in Salzsäure, verdünnter Salpetersäure und Kali unter Bildung von Ammelin und Melamin; schmilzt mit Kalihydrat unter Ammoniakentwickelung zu cyansaurem Kali, mit Kalium zu Mellonkalium zusammen. Beim Erhitzen für sich zerlegt es sich in Mellon und in Ammoniak.

*Erklärung.* 8 At. Schwefelcyanammonium zerfallen beim Erhitzen in 1 At. Melam, 10 At. Ammoniak, 4 At. Schwefelkohlenstoff, 8 At. Schwefelwasserstoff. — 1 At. Melam mit 6 At. Kalihydrat zusammengeschmolzen giebt, unter Hinzutreten der Elemente von 6 At. Wasser, 6 At. cyansaures Kali und 10 At. Ammoniak. Beim anhaltenden Erwärmen des Melams mit Kalilauge zerlegt es sich, unter Hinzutreten der Elemente von 2 At. Wasser, in 1 At. Melamin und 1 At. Ammelin. Bei seiner Verwandlung in Ammelid treten die Elemente von 6 At. Wasser zu 1 At. Melam, es entstehen 1 At. Ammelid und 4 At. Ammoniak.

## *Melamin.* Formel: $C_6 N_{12} H_{12}$.

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff | = | 458,610 |
| 12 At. Stickstoff | = | 1062,240 |
| 12 At. Wasserstoff | = | 74,877 |
| 1 At. Melamin | = | 1595,727 |

*Salzbase. — Zersetzungsprodukt des Melams durch Alkalien und verdünnte Säuren.* Entdeckt von *J. L.* — *Darstellung.* Der Rückstand von der Destillation von 1 ℔ Schwefelcyankalium mit 2 ℔ Salmiak (rohes Melam) wird nach der Entfernung des Chlorkaliums mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 20 Th. Wasser so lange gekocht, bis dafs Alles aufgelöst und die trübe Flüssigkeit klar geworden ist; man dampft sie nun gelinde ab, bis dafs sich in der Flüssigkeit glänzende Kristallblättchen bilden, und läfst sie nun erkalten, wo sich alles Melamin abscheidet; man reinigt es durch neue Kristallisationen.

*Eigenschaften.* Ziemlich grofse, farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, wasserfreie Octaeder mit rhombischer Basis, in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht, wiewohl langsam, löslich; unveränderlich an der Luft, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Auflösung ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von schwach bitterlichem Geschmack. In der Wärme schmilzt es und sublimirt zum gröfsten Theil unverändert, ein kleiner Theil zersetzt sich hierbei in Mellon und Ammoniak. Zersetzbar in der Wärme von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, in Ammoniak und Ammelid oder Ammelin; mit Kalihydrat geschmolzen treten die Elemente von 3 At. Wasser zu seinen Bestandtheilen, es werden 6 At. Ammoniak gebildet, die sich entwickeln, und es bleiben 3 At. cyansaures Kali.

## *Melamin und Säuren.*

*Melaminsalze.* Das Melamin verbindet sich mit verdünnten Säuren zu kristallisirbaren Salzen, welche, mit Ausnahme der Doppelsalze, sauer reagiren. *Salpetersaures*, *phosphorsaures* und *oxalsaures Melamin* sind schwerer löslich als das Melamin selbst; *essigsaures* und *ameisensaures Melamin* sind leicht löslich; aus den Bittererdesalzen wird in der Wärme Bittererde niedergeschlagen, indem sich ein Doppelsalz bildet; dasselbe geschieht mit allen Salzen, deren Basis ein schweres Metalloxid ist.

Das Melamin verbindet sich direkt mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren; alle Melaminsalze, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, enthalten, wie die correspondirenden Ammoniaksalze, 1 Atom Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können; es bildet basische Doppelsalze, worin dieses Atom Wasser ersetzt ist durch 1 Aeq. Metalloxid.

*Ammelin.* Formel: $C_6 N_{10} H_{10} O_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff | = | 458,610 |
| 12 At. Stickstoff | = | 1062,240 |
| 12 At. Wasserstoff | = | 74,877 |
| 1 At. Ammelin | = | 1595,727 |

*Salzbase.* Entdeckt von *J. L.* *Zersetzungsprodukt des Melams und Melamins durch Säuren und Alkalien.* — *Darstellung.* Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich bei der Zersetzung des Melams durch Kalilauge das Melamin abgesetzt hat, enthält Ammelin in Kali gelöst; man neutralisirt sie mit Essigsäure, wodurch es vollständig gefällt wird. Der erhaltene gelatinöse, weifse Niederschlag wird nach dem Auswaschen feucht in verdünnte Salpetersäure getragen, so lange er sich noch darin auflöst; diese Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Kristalle von reinem salpetersaurem Ammelin, welche aufs neue in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden. Der Niederschlag von reinem Ammelin wird ausgewaschen und getrocknet. Man kann diesen Körper ebenfalls gewinnen, wenn man Melam in verdünnter Salzsäure kochend löst, die Flüssigkeit abdampft, wo salzsaures Ammelin und Melamin kristallisiren, die erhaltenen Kristalle in reinem Wasser löst, zum Sieden erhitzt, und mit Aetzammoniak fällt. Die von dem Niederschlage ablaufende Flüssigkeit, sowie das Waschwasser, enthalten Melamin, was man durch Abdampfen als salzsaures Salz gewinnt.

*Eigenschaften.* Blendend weifser Niederschlag, der aus sehr feinen, seidenglänzenden Nadeln besteht; unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in ätzenden Alkalien; liefert beim trocknen Erhitzen für sich ein kristallinisches Sublimat und Ammoniak, und hinterläfst reines Mellon; ist in Säuren löslich und bildet damit kristallisirbare Salze; beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren, oder bei seiner Auflösung in concentrirter Schwefelsäure, zerlegt es sich beim Hinzutreten von 1 At. Wasser in Ammoniak und Ammelid. Mit Kalihydrat geschmolzen wird es, indem die Elemente von 1 At. Wasser hinzutreten, in Ammoniak und cyansaures Kali verwandelt.

### *Ammelin und Säuren.*

Das Ammelin ist eine schwache Salzbasis; es vereinigt sich nur mit starken Säuren, nicht mit organischen, zu kristallisirbaren, sauer reagirenden Salzen, welche zum Theil schon durch Wasser, unter Zurücklassung von Ammelin, zersetzt werden; wird eine Auflösung von salpetersaurem Ammelin mit den Salzen vieler schweren Metalloxide zusammengemischt, so entstehen kristallinische Niederschläge, welche basische Doppelsalze sind, die 1 At. Säure, 1 At. Ammelin und 1 At. Metalloxid enthalten. Die Ammelinsalze, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, enthalten, wie die Ammoniaksalze, 1 At. Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können; die Doppelsalze sind wasserfrei.

*Salpetersaures Ammelin* kristallisirt in grofsen, breiten Blättern, oder in langen quadratischen Säulen; für sich erhitzt schmilzt es und hinterläfst Ammelid; es entwickelt sich hierbei Salpetersäure und die Zersetzungsprodukte des salpetersauren Ammoniaks.

*Ammelid.* Formel: $C_{12} N_{18} H_{18} O_6$.

| | | |
|---|---|---|
| 12 At. Kohlenstoff | = | 917,220 |
| 18 At. Stickstoff | = | 1593,360 |
| 18 At. Wasserstoff | = | 112,315 |
| 6 At. Sauerstoff | = | 600,000 |
| 1 At. Ammelid | = | 3222,895 |

**Entdeckt** von *J. L. Zersetzungsprodukt des Melams, Melamins, Ammelins durch concentrirte Säuren.* Man löst Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure, vermischt die Auflösung mit Weingeist und wäscht den gebildeten Niederschlag mit kaltem Wasser bis zur Entfernung aller Säure. Kann durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung mit kohlensaurem Ammoniak weiter gereinigt werden.

*Eigenschaften.* Weifses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver; löslich in Alkalien und starken Säuren, bildet mit Salpetersäure eine kristallinische Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird; anhaltend gekocht mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure zerlegt es sich vollständig in Cyanursäure und Ammoniak.

## *Theorie über die Zusammensetzung des Melamins, Ammelins und Ammelids.*

Man hat durch folgende Darstellung versucht, sich Rechenschaft über die basischen Eigenschaften des Melamins, Ammelins und über ihren Zusammenhang mit Ammelid und Cyanursäure zu geben. Wenn man nemlich voraussetzt, dafs diese Materien dasselbe Radikal, wie die Cyanursäure, und eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, welche wir mit M bezeichnen wollen, enthalten, welche letztere gleiche Atome beider Elemente enthält, so nehmen sie folgende Form an:

$Cy_6\,O_6 + H_6 =$ Cyanursäure.
$Cy_6\,M_6 + H_6 =$ Melamin.
$Cy_6\,M_4\,O_2 + H_6 =$ Ammelin.
$Cy_6\,M_3\,O_3 + H_6 =$ Ammelid.
$Cy_6\,O_3\,O_3 + H_6 =$ Cyanursäure.

Die Cyanursäure ist, wie man bemerkt, der Anfangs- und End-Punkt der Reihe; in dem Melamin sind die 6 Atome Sauerstoff der Cyanursäure durch 6 M ($N_6\,H_6$), in dem Ammelin 4 At. Sauerstoff durch 4 M vertreten, beide sind Salzbasen; das Ammelid besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, in diesem ist die Hälfte des Sauerstoffs der Cyanursäure durch 3 M vertreten, durch eine weitere Ersetzung von allem M entsteht daraus wieder Cyanursäure. Die basischen Eigenschaften dieser Körper nehmen ab mit der Quantität Sauerstoff, welche in ihr Radikal aufgenommen wird. Die Cyanursäure läfst sich mit der Phosphorsäure, das Melamin mit dem Phosphorwasserstoff oder dem Ammoniak vergleichen; wie das Ammoniak, verbindet es sich mit den Wasserstoffsäuren direkt und ohne Intervention des Wassers, und mit den Sauerstoffsäuren, indem 1 At. Wasser hinzutritt, welches darin in derselben Form enthalten seyn mufs, wie in den Ammoniaksalzen.

## *Weitere Verbindungen des Cyans.*

*Cyan und Schwefelwasserstoff.* Man kennt zwei Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoffsäure; beide bilden sich nicht, wenn die Gase trocken gemischt werden, sie verbinden sich aber mit einander bei Gegenwart von Wasser. Die eine, von *Gay-Lussac* entdeckt, erhält man, wenn 1 Vol. Cyangas mit 1,5 Vol. Schwefelwasserstoffgas, bei Gegenwart von wenig Wasser, mit einander zusammengebracht werden; beide Gase werden von dem Wasser aufgenommen, und man erhält durch Verdampfen daraus gelbe lange Nadeln, deren wässerige Auflösung Bleisalze nicht fällt; die andere ist von *Wöhler* entdeckt worden. Formel: $Cy_6\,S_6 + H_{12} +$ aq. — *Darstellung:* In eine gesättigte Auflösung von Cyangas in Alkohol leitet man Schwefelwasserstoffsäure, worauf sich die Flüssigkeit gelb färbt und bei künstlicher Abkühlung lebhaft orangerothe Kristalle einer Verbindung von Cyan und Schwefelwasserstoffsäure absetzt. *Eigenschaften:* Unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in heifsem Alkohol und daraus unverändert kristallisirbar; löslich

in der Kälte in Alkalien und daraus durch Säuren wieder fällbar; beim Erwärmen damit entsteht ein Gemenge von einem Schwefelmetall und einem Schwefelcyanür; mit Silber-, Blei- und Kupfer-Salzen giebt seine Auflösung Niederschläge, von denen der erstere bei gelindem Erwärmen in Schwefelsilber und freies Cyangas zerfällt.

*Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff.* $Cy_2 S_3 H_4$. Entdeckt von *Zeise*. — *Darstellung:* 1 Vol. wasserfreier Alkohol wird bei 10° mit Ammoniakgas gesättigt, sodann mit einer Auflösung von 0,16 Vol. Schwefelkohlenstoff in 0,4 Vol. Alkohol in einer Flasche vermischt, welche, wohlverschlossen und völlig damit angefüllt, bei 15° stehen gelassen wird. Es bilden sich hierbei zwei Produkte, wovon das eine eine Verbindung von Ammoniak mit einer Säure ist, welche aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff besteht; dieses Ammoniaksalz setzt sich nach einigen Stunden kristallinisch ab, die rückbleibende Flüssigkeit enthält sodann ein anderes Ammoniaksalz, dessen Säure als eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff betrachtet werden kann. Bei starker Abkühlung schlägt sich dieses Salz kristallinisch nieder, durch Zersetzung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure erhält man daraus einen ölartigen Körper, welcher die Säure dieses Ammoniaksalzes ist; sie wird schnell von Wasser zerlegt.

## *Hypothetische Verbindungen des Cyans mit Kohlenoxid.*

Unter diesen Verbindungen werden in dem Folgenden die *Harnsäure und ihre Zersetzungsprodukte* abgehandelt. Ihrem chemischen Verhalten nach treten diese Materien aus der Reihe der bekannten heraus, und ein theoretisches Verständnifs ihrer Bildung läfst sich nicht anders als unter gewissen hypothetischen Voraussetzungen entwickeln, von denen die Annahme, dafs sie Cyan und Kohlenoxid enthalten, aus ihrer Analyse hervorgegangen ist. Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehören *Uril*, *Harnsäure*, *Alloxan*, *Alloxantin* und *Uramil*. Das *Uril* oder *Urilsäure* ist eine hypothetische Verbindung von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, nach der Formel $C_8 N_4 O_4$, die man sich als eine Zusammensetzung von Kohlenoxid mit Cyan denken kann, $Cy_4 + 4 CO$, oder als Kleesäure, in welcher der Sauerstoff, den das Radikal Kohlenoxid aufnimmt um sie zu bilden, durch Cyan vertreten ist.

$C_2 O_2 + O = $ Kleesäure.

$C_2 O_2 + Cy_2 = $ Urilsäure.

Bezeichnen wir die Urilsäure mit Ul, so sind die hypothetischen Verbindungen

| abgeleitete Formel | | empirische Formel |
|---|---|---|
| 2Ul + 1 Aeq. Harnstoff | = Harnsäure | $= C_{10} N_8 H_8 O_6$ |
| $2Ul + O_2 + 4 aq$ | = Alloxan | $= C_8 N_4 H_8 O_{10}$ |
| $2Ul + O + 5 aq$ | = Alloxantin | $= C_8 N_4 H_{10} O_{10}$ |
| $2Ul + N_2 H_6 + 2 aq$ | = Uramil | $= C_8 N_6 H_{10} O_6$ |

## *Harnsäure.* (*Acidum uricum.*) Formel: $C_{10} N_8 H_8 O_6$.

| | | |
|---|---|---|
| 10 At. Kohlenstoff | = | 764,350 |
| 8 At. Stickstoff | = | 708,160 |
| 8 At. Wasserstoff | = | 49,918 |
| 6 At. Sauerstoff | = | 600,000 |
| 1 At. Harnsäure | = | 2122,428 |

Entdeckt von *Scheele*. In den Schlangenexcrementen zuerst aufgefunden von *Vauquelin*, in den Excrementen der Seidenwürmer von *Brugnatelli*, in den Canthariden von *Robiquet*. Secretionsprodukt der fleischfressenden Thiere, Vögel und mancher Insekten; schlägt sich nach dem Erkalten des Urins des Menschen als gelblich oder bräunlich gefärbtes Pulver, gewöhnlich in Verbindung mit Ammoniak, nieder; die steinartigen Concretionen in den Gelenken Gichtkranker enthalten Harnsäure in Verbin-

dung mit Natron oder Ammoniak; die meisten steinartigen Absätze in der Harnblase des Menschen bildend. Der breiförmige Urin der Schlangen und Vögel besteht ebenfalls zum gröfsten Theil aus harnsaurem Ammoniak. Der *Guano* (die Ueberreste der verfaulten Excremente von Schwimmvögeln, welche die Oberfläche mehrer kleinen Inseln in der Südsee bedecken und als Dungmittel benutzt werden) besteht gröfstentheils aus harnsaurem Ammoniak.

*Darstellung.* Harnsteine, oder die weifsen, kreideartigen Schlangenexcremente, werden feingepulvert in kaustischer Kalilauge kochend gelöst, die Auflösung mit einem Ueberschufs von Salzsäure vermischt, der Niederschlag 1/4 Stunde damit gekocht und ausgewaschen. Vollkommen rein erhält man sie durch Zersetzung einer siedend gesättigten Auflösung von harnsaurem Kali mit Salzsäure.

*Eigenschaften.* Blendend weifse, feine, seidenglänzende Schuppen, geruch- und geschmacklos, schwerer wie Wasser, sehr schwerlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser; die Auflösung röthet schwach blaue Pflanzenfarben. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus wieder fällbar durch Wasser; in concentrirter Salzsäure etwas löslicher wie in reinem Wasser. Bei der trocknen Destillation erhält man die Zersetzungsprodukte des Harnstoffs, nemlich Harnstoff, Cyansäure und unlösliche Cyanursäure (Cyamelid), ferner Blausäure, etwas kohlensaures Ammoniak und im Rückstand eine, an Stickstoff reiche, braune, kohlige Materie. Bei dieser Zersetzung vereinigen sich Cyansäurehydrat und Ammoniak im Retortenhalse zu Harnstoff, das Cyamelid giebt in Kali gelöst cyanursaures Kali. Löslich in verdünnter Salpetersäure unter Kohlensäure- und Stickgas-Entwickelung. Das freiwerdende Gas enthält gleiche Volumina von jedem. Die Auflösung enthält Alloxan, Alloxantin, Harnstoff, Parabansäure, Ammoniak, sie wird abgedampft und mit Ammoniak übersättigt purpurroth (Erkennungsmittel der Harnsäure). Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen erhält man kohlensaures, cyansaures Kali, und Cyankalium im Rückstande, mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht zerlegt sie sich in Allantoin und Kleesäure unter Abscheidung von Harnstoff. Löst sich nicht im Aether und Weingeist. — Bildet mit Schwefelsäure eine kristallinische Verbindung. (*Fritsche.*)

## *Harnsäure und Metalloxide.*

Die Harnsäure scheint sich mit den Metalloxiden zu verbinden ohne wie die andern Säuren 1 Aeq. Wasser abzugeben, sie bildet mit den fixen Alkalien und alkalischen Erden in kaltem Wasser schwer-, in heifsem leichter lösliche Salze; die Löslichkeit wird bei diesen vermehrt durch einen Ueberschufs des Alkali's, mit Ammoniak und den übrigen Metalloxiden bildet sie in Wasser unlösliche, meistens weifse, Verbindungen. Alle harnsauren Salze werden durch Säuren, selbst durch Essigsäure, zersetzt, die Harnsäure scheidet sich hierbei, anfänglich in Gestalt einer gallertartigen Masse, ab, die sehr bald sich in feine glänzende Blättchen verwandelt.

*Harnsaures Kali.* Unreine Harnsäure (Excremente von Schlangen etc.) wird kochend in verdünnter Kalilauge aufgelöst, die Flüssigkeit von den unaufgelösten Theilen durch Filtriren getrennt und abgedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das harnsaure Kali in Form eines blendend weifsen kristallinischen Breies ab, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen stellt dieses Salz ein seidenglänzendes Pulver dar, was aus sehr feinen Nadeln besteht; sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, von kaum bemerkbar alkalischer Reaction. Harnsäure löst sich in kohlensaurem Kali leichter wie in reinem Wasser, das kohlensaure Kali zur Hälfte zersetzend. Besteht aus gleichen Atomgewichten Harnsäure und Kali.

*Harnsaures Natron.* Die Harnsäure verhält sich gegen reines und kohlensaures Natron wie gegen Kali; dieses Salz bildet sich ebenfalls durch Kochen von Harnsäure mit boraxsaurem Natron; macht den Hauptbestandtheil der Gichtknoten aus. (*Wollaston.*)

*Allantoin.* Formel: $C_4 H_6 N_4 O_3$ oder $Cy_4 + 3 aq$.

| | |
|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff | = 305,74 |
| 6 At. Wasserstoff | = 37,44 |
| 4 At. Stickstoff | = 354,08 |
| 3 At. Sauerstoff | = 300,00 |
| 1 At. Allantoin | = 997,26 |

*Synon.* Allantoissäure. — Ist fertig gebildet in der Allantoischen Flüssigkeit der Kuh enthalten (*Vauquelin* und *Buniva*), entsteht aus Harnsäure, wenn sie mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht wird. (*Wöhler* und *J. L.*)

*Darstellung.* Man bringt 1 Theil Harnsäure mit 2 Th. Wasser zum Sieden, und setzt solange frisch bereitetes und wohlausgewaschenes Bleihyperoxid hinzu, so lange als dieses beim Kochen seine Farbe ändert. Die heifse Flüssigkeit filtrirt man ab und dampft so weit ein, bis sich auf ihrer Oberfläche Kristalle bilden. Die nach dem völligen Erkalten sich bildenden Kristalle werden durch neue Kristallisationen gereinigt. Oder die Allantoische Flüssigkeit der Kuh dampft man bei gelinder Wärme bis auf ¼ ein und reinigt die nach dem Erkalten und langem Stehen sich bildenden Kristalle durch Thierkohle.

*Eigenschaften.* Wasserhelle, glasglänzende, farblose, klare, prismatische Kristalle mit rhomboedrischer Grundform; geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; löst sich in 160 Th. kaltem, leichter in heifsem Wasser; löslich in Salpetersäure, beim Kochen damit wird es zersetzt, ohne Entwickelnng von salpetriger Säure. Seiner Zusammensetzung nach enthält es die Bestandtheile von wasserfreiem kleesaurem Ammoniak, minus 3 At. Wasser; dies erklärt seine Zersetzung mit Alkalien, mit welchen gekocht es zerfällt in kleesaures Alkali und in Ammoniak. Mit concentrirter Schwefelsäure schwach erhitzt, zerlegt es sich in Kohlenoxid, Kohlensäure und schwefelsaures Ammoniak; rasch und schnell damit erwärmt schwärzt es die Säure. Löslich in der Wärme in kohlensauren und ätzenden Alkalien und daraus unverändert kristallisirend. Eine Auflösung von Allantoin in heifsem Wasser, der man etwas Ammoniak hinzugefügt hat, bringt in salpetersaurem Silberoxid einen weifsen Niederschlag hervor, welcher 43,54 Silberoxid enthält und nach der Formel $C_8 N_8 H_{10} O_5 + AgO$ zusammengesetzt ist, demnach 2 At. Allantoin $C_8 N_8 H_{12} O_6$ — 1 At. $H_2O$ + 1 At. Silberoxid.

*Bildung.* Bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleihyperoxid treten 2 Atome Sauerstoff von 2 At. dieses Oxids und 3 At. Wasser zu den Bestandtheilen der Urilsäure, wodurch sie sich zersetzt in 2 At. Kleesäure und 1 At. Allantoin, unter Freiwerden des Harnstoffs.

$$\begin{array}{llll} & C_4 O_4 + N_4 C_4 & = \{ 1 \text{ At. Urilsäure} \} & \\ 2 PbO + & O_2 + \quad H_6 O_3 & \{ 1 \text{ At. Harnstoff} \} & = 1 \text{ At. Harnsäure.} \\ \hline \multicolumn{4}{c}{2 \text{ At. kleesaures Bleioxid} + 1 \text{ At. Allantoin} + 1 \text{ At. Harnstoff.}} \end{array}$$

*Alloxan.* Formel: $C_8 N_4 H_8 O_{10}$.

| | |
|---|---|
| 8 At. Kohlenstoff | = 611,480 |
| 4 At. Stickstoff | = 354,080 |
| 8 At. Wasserstoff | = 49,918 |
| 10 At. Sauerstoff | = 1000,000 |
| 1 At. Alloxan | = 2015,478 |

*Zersetzungsprodukt der Harnsäure. Synon. Erythrische Säure von Brugnatelli.* Aufs neue entdeckt von *Wöhler* und *J. L.*

*Darstellung.* Man trägt nach und nach trockne Harnsäure (1 Th.) in (4 Th.) Salpetersäure von 1,41 bis 1,5 sp. Gew., worin sie sich unter Wärmeentwickelung und Aufbrausen löst (starke Erhitzung mufs so-

viel als möglich durch Abkühlung und langsames Eintragen der Harnsäure vermieden werden). Es bilden sich sogleich in der Mischung weifse, glänzende, körnige Kristalle, zu denen nach und nach die ganze Flüssigkeit erstarrt. Den erhaltenen Brei bringt man zuerst auf einen Glastrichter, und nach dem Abfliefsen der Flüssigkeit auf einen trocknen, porösen Ziegelstein, wo man ihn vollkommen trocken werden läfst. Durch Auflösung in heifsem Wasser und neue Kristallisationen reinigt man die Kristalle.

*Eigenschaften.* Aus einer warmen, nicht ganz gesättigten Auflösung des Alloxans erhält man beim Abkühlen zollgrofse, farblose, durchsichtige, diamantglänzende Kristalle, deren Form ein Rhombenoctaeder ist; die Kristalle verwittern rasch, verlieren 25 p. c. = 6 Atome Wasser und verwandeln sich bei schwachem Erwärmen unter Wasserverlust in wasserfreies Alloxan, welches die gebildeten Höhlungen grofser Kristalle ausfüllt. Läfst man eine heifs gesättigte Auflösung von Alloxan in der Wärme kristallisiren, so erhält man direkt aus der Flüssigkeit wasserfreies Alloxan in schiefen geschobenen Prismen, welche als an den Enden abgestumpfte Rhomboidaloctaeder erscheinen. Es ist sehr löslich in Wasser, von ekelhaftem Geruch, die Auflösung schmeckt schwach zusammenziehend salzig, sie röthet die Pflanzenfarben und färbt die Haut purpurfarben. Mit Alkalien zusammengebracht entsteht Alloxansäure; mit Alkalien gekocht zerlegt es sich in Harnstoff und Mesoxalsäure. Mit Bleihyperoxid erwärmt, wird es zersetzt in Harnstoff und kohlensaures Bleioxid, dem Spuren von kleesaurem beigemischt sind. Mit Zink und Salzsäure, mit Zinnchlorür oder mit Schwefelwasserstoff in Berührung, entsteht daraus *Alloxantin;* zerlegt sich mit freiem Ammoniak in *Mykomelinsäure,* mit Salpetersäure in *Parabansäure,* mit Schwefelsäure und Salzsäure in *Alloxantin,* mit schwefliger Säure und Ammoniak in *thionursaures Ammoniak;* mit Alloxantin und Ammoniak in *Murexid.* Mit einem Eisenoxidulsalz und Alkali zusammengebracht bildet es eine indigblaue Flüssigkeit; unverbindbar ohne Zersetzung mit Metalloxiden.

*Bildung.* Die Erzeugung des Alloxans und der andern Produkte, die hierbei auftreten, sind abhängig von zwei, neben einander stattfindenden, Zersetzungsweisen, nemlich von der *Verwandlung der Urilsäure in Alloxan* und von der *Zersetzung des Harnstoffs mit salpetriger Säure.* Zu einem Atom Urilsäure treten die Elemente von 4 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff aus 1 At. Salpetersäure, es wird Alloxan und salpetrige Säure gebildet; letztere zerlegt sich mit dem Ammoniak des Harnstoffs in salpetrigsaures Ammoniak und freie Cyansäure; salpetrigsaures Ammoniak zerfällt beim Erwärmen in Stickgas und Wasser; Cyansäure zerlegt sich mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak, welches letztere sich mit freier Salpetersäure verbindet.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Urilsäure | = | $C_8\ N_4\ \ \ O_4$ |
| 4 At. Wasser | = | $H_8\ O_4$ |
| 2 At. Sauerstoff | = | $O_2$ |
| 1 At. Alloxan | | $C_8\ N_4\ H_8\ O_{10}$ |

$C_2\ N_4\ H_8\ O_2$ Harnstoff
$N_2\ \ O_3$ salpetrige Säure

$$C_2\ N_6\ H_8\ O_5 = C_2\ O_4 + N_4 + N_2\ H_6 + H_2\ O$$

Kohlensäure — Stickgas — Ammoniak — Wasser

Sehr häufig ist es der Fall, dafs man bei der Auflösung des rohen Alloxans zum Behuf einer Reinigung durch Kristallisation gleichzeitig Alloxantin erhält, was sich durch kaltes Wasser sehr leicht vom Alloxan trennen läfst. (s. Alloxantin.)

## *Alloxansäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_4 N_2 H_2 O_4$.

| | |
|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff | = 305,74 |
| 2 At. Stickstoff | = 177,04 |
| 2 At. Wasserstoff | = 12,48 |
| 4 At. Sauerstoff | = 400,00 |
| 1 At. wasserfr. Alloxansäure | = 895,26 |

Entdeckt von *Wöhler* und *J. L. Verwandlungsprodukt des Alloxans mit Alkalien.* — *Bildung:* Beim Zusammenbringen von Alloxan und ätzenden Alkalien. *Darstellung:* Durch Zersetzung des alloxansauren Baryts mit Schwefelsäure. *Eigenschaften:* Sehr saure Flüssigkeit, welche bei gelindem Abdampfen in concentrisch gruppirten Nadeln kristallisirt; löst Zink auf unter Entwickelung von Wasserstoffgas, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, schlägt für sich Slibersalze, Baryt- und Kalksalze nicht nieder. Die wasserfreie Alloxansäure enthält die Bestandtheile eines halben Atoms Alloxan minus 1 Aeq. Wasser.

## *Alloxansäure und Metalloxide.*

Die Alloxansäure neutralisirt die Alkalien vollkommen, zerlegt die kohlensauren Salze, giebt, mit Ammoniak neutralisirt, mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen erst gelb, sodann schwarz wird, unter lebhaftem Aufbrausen; die mit Ammoniak im Ueberschufs versetzte Alloxansäure bringt in Kalk-, Strontian- und Baryt-Salzen weifse gelatinöse Niederschläge hervor, die sich in vielem Wasser vollkommen, und leicht in Säuren lösen. Auflösungen von neutralem alloxansaurem Kalk, Baryt und Strontian trüben sich beim Sieden, es fällt ein Gemenge von mesoxalsauren, kohlensauren und alloxansauren Salzen dieser Basen nieder, während Harnstoff und Mesoxalsäure gebildet wird.

*Alloxansaurer Baryt.* Formel: $C_4 N_2 H_2 O_4$, BaO + 4 aq. *Darstellung:* In eine auf 60° erwärmte Auflösung von Alloxan in Wasser giefst man Barytwasser; es entsteht bei jedem Zusatz ein weifser Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löst; man hört mit dem Zusatz des Barytwassers auf, sobald er nicht mehr verschwindet, und läfst nun erkalten. Die von den Kristallen abgegossene Flüssigkeit wird nach vorhergegangenem Erwärmen mit Barytwasser auf dieselbe Weise behandelt, so lange man noch Kristalle erhält. *Eigenschaften:* Durchsichtige kurze Nadeln oder perlmutterglänzende Schuppen, die bei 100° milchweifs werden, wobei sie 3 Atome Wasser verlieren, bei 150° werden sie wasserfrei. Schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser; hinterläfst nach dem Glühen kohlensauren Baryt gemengt mit Cyanbarium.

*Alloxansaures Silberoxid.* $C_4 N_2 H_2 O_4$ + AgO. Weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag; verpufft beim Erwärmen schwach; der Rückstand giebt bei weiterem Glühen Cyansäure und metallisches Silber.

## *Mesoxalsäure.*

Wenn gesättigte Auflösungen von alloxansaurem Baryt oder Strontian zum Sieden erhitzt werden, so schlägt sich kohlensaurer, mesoxalsaurer und alloxansaurer Baryt oder Strontian nieder, die Flüssigkeit giebt alsdann beim Abdampfen kristallinische Rinden, welche mit Alkohol behandelt an diesen Harnstoff abgeben, während mesoxalsaurer Baryt zurückbleibt. Wird in eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxid tropfenweise eine Alloxanlösung gegossen, so entsteht ein sehr schwerer körniger Niederschlag von mesoxalsaurem Bleioxid: während in der Flüssigkeit kein anderes Produkt als Harnstoff enthalten ist. Aus diesem Bleisalz läfst sich durch Schwefelsäure die Mesoxalsäure darstellen; sie ist in Auflösung sehr sauer, röthet die Pflanzenfarben, ist kristallisirbar, giebt bei Zusatz von

Ammoniak, wie die Alloxansäure, mit Baryt- und Kalk-Salzen Niederschläge, welche in Säuren und vielem Wasser löslich sind; sie läfst sich kochen und abdampfen, ohne Veränderung zu erfahren. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Silbersalze, mit denen sie nach der Neutralisation mit Ammoniak einen gelblichen Niederschlag giebt, der bei gelinder Erwärmung unter heftigem Aufbrausen zu Metall reducirt wird.

Das erwähnte Bleisalz gab bei der Analyse 80,4 p. c. Bleioxid, es enthielt eine kleine Beimischung von einer stickstoffhaltigen Materie, wahrscheinlich cyan- oder cyanursaures Bleioxid, von dem es nicht befreit werden konnte. Die sehr wahrscheinliche Zusammensetzung des Bleisalzes wird durch die Formel $C_3 O_4 + 2 PbO$ ausgedrückt, wornach sich ihre Bildung aus Alloxan und Alloxansäure leicht erklären läfst.

Von 1 At. Alloxan $= C_8 N_4 H_8 O_{10}$ trennt sich
1 At. Harnstoff $= C_2 N_4 H_8 O_2$, so dafs die Bestandtheile von 2 At.
wasserfr. Mesoxalsäure $= C_6 \quad O_8$ übrig bleiben.

Der oben erwähnte mesoxalsaure Baryt enthält 56 p. c. Baryt, woraus sich als wahrscheinliche Zusammensetzung die Formel $C_3 O_4 + \left.\begin{matrix}BaO\\aq\end{matrix}\right\}$ erschliefsen läfst.

## *Mykomelinsäure.*

| | | |
|---|---|---|
| 8 At. Kohlenstoff | = | 611,480 |
| 8 At. Stickstoff | = | 708,160 |
| 10 At. Wasserstoff | = | 62,397 |
| 5 At. Sauerstoff | = | 500,000 |
| 1 At. Mykomelinsäure | = | 1882,037 |

*Zersetzungsprodukt des Alloxans mit Ammoniak.* Entdeckt von *Wöhler* und *J. L.* Wahrscheinliche Formel: $C_8 N_8 H_{10} O_5$. *Darstellung:* Alloxanlösung wird mit überschüssigem Ammoniak zum Sieden erhitzt, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschufs übersättigt und einige Minuten aufgekocht. Frisch gefällt stellt die Mykomelinsäure einen gelben, gallertartigen Niederschlag dar, der zu einem porösen gelben Pulver austrocknet, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich; die Auflösung reagirt deutlich sauer, sie zersetzt die kohlensauren Alkalien, löst sich in Aetzalkalien leicht, beim Kochen damit wird sie zersetzt unter Ammoniakentwickelung; bildet mit Silberoxid eine gelbe, im Wasser unlösliche Verbindung. *Bildung:* 1 At. Alloxan zerlegt sich mit 2 Aeq. Ammoniak in 1 At. Mykomelinsäure und 5 At. Wasser.

## *Parabansäure.*

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff | = | 458,61 |
| 4 At. Stickstoff | = | 354,08 |
| 4 At. Sauerstoff | = | 400,00 |
| 2 At. Wasser | = | 224,96 |
| 1 At. wasserhalt. Parabansäure | = | 1437,65 |

*Zersetzungsprodukt der Harnsäure und des Alloxans mit Salpetersäure.* Entdeckt von *Wöhler* und *J. L.* Formel der kristallisirten Säure $C_6 N_4 O_4 + 2 aq.$ *Darstellung:* Man erhitzt 1 Th. Harnsäure oder 1 Th. Alloxan mit 8 Theilen mäfsig concentrirter Salpetersäure, dampft bis zum starken Syrup ab und läfst die Flüssigkeit ruhig stehen, wonach sich darin farblose blätterige Kristalle bilden, die man durch neue Kristallisationen reinigt. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, dünne sechsseitige Säulen, von sehr saurem, der Kleesäure sehr ähnlichen Geschmack, löst sich im Wasser leicht, verwittert weder an der Luft noch in der Wärme, schmilzt beim Erhitzen, ein Theil sublimirt ein anderer zersetzt sich unter Entwickelung von Blausäure. Die kalt mit Ammoniak neutralisirte Säure

giebt mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag, welcher 70,62 p. c. Silberoxid enthält, mit Ammoniak in Auflösung erwärmt verwandelt sie sich in Oxalursäure. *Bildung:* 1 At. Harnsäure zerlegt sich beim Hinzutreten von 2 At. Wasser und 4 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure in 2 At. Kohlensäure, 1 At. Parabansäure und 1 At. Harnstoff, der mit frei gewordener salpetriger Säure die früher beschriebene Zersetzung erfährt. 1 At. Alloxan zerfällt mit 2 At. Sauerstoff in 2 At. Kohlensäure, 4 At. Wasser und 1 At. Parabansäure.

*Oxalursäure.* Formel: $C_6 N_4 H_6 O_7 + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff | = | 458,61 |
| 4 At. Stickstoff | = | 354,08 |
| 6 At. Wasserstoff | = | 37,44 |
| 7 At. Sauerstoff | = | 700,00 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. wasserhalt. Oxalursäure | = | 1662,61 |

*Zersetzungsprodukt der Parabansäure.* Entdeckt von *Wöhler* und *J. L.* *Darstellung:* Eine gesättigte Auflösung von oxalursaurem Ammoniak in heifsem Wasser wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt und rasch abgekühlt, wo die Oxalursäure in Gestalt eines weifsen kristallinischen Pulvers niederfällt; es wird mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt in Kalksalzen Niederschläge hervorbringt, die sich in der Wärme oder durch zugegossenes Wasser vollkommen lösen. *Eigenschaften:* Blendend weifses, kristallinisches, lockeres Pulver von saurem Geschmack; röthet die Pflanzenfarben, bildet mit Ammoniak neutralisirt in Silbersalzen einen weifsen Niederschlag, der sich in der Siedhitze vollkommen löst. Zerlegt sich beim Kochen mit Wasser vollkommen in freie Kleesäure und kleesauren Harnstoff. *Bildung:* Die Oxalursäure entsteht, wenn zu den Bestandtheilen der Parabansäure 2 At. Wasser treten. Die kristallisirte Oxalursäure enthält ferner die Elemente von 2 At. Oxalsäure und 1 At. Harnstoff; sie kann als Harnsäure betrachtet werden, worin die Urilsäure ersetzt ist durch Kleesäure.

*Oxalursaures Ammoniak,* $C_6 N_4 H_6 O_7 + N_2 H_6 + aq.$ Dieses Salz entsteht entweder direkt beim Auflösen und Erhitzen der Parabansäure mit Ammoniak, oder vortheilhafter durch Uebersättigung einer frisch bereiteten Auflösung von Harnsöure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und Abdampfen. Die Flüssigkeit nimmt hierbei anfänglich eine Purpurfarbe an, die beim Abdampfen wieder verschwindet; bei einem gewissen Grad der Concentration erkältet, liefert diese Flüssigkeit gelbe, sternförmig vereinigte, harte Nadeln, die man durch neue Kristallisationen und Behandlung mit Kohle farblos erhält. *Eigenschaften:* Das oxalursaure Ammoniak kristallisirt in seidenglänzenden, sternförmig vereinigten, feinen Nadeln; ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwerlöslich; die Auflösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, sie läfst sich kochen und abdampfen ohne Veränderung; das trockne Salz verliert bei 120° nichts an seinem Gewichte, in höherer Temperatur wird es unter starker Blausäureentwickelung zersetzt. Säuren scheiden aus einer concentrirten Lösung Oxalursäure kristallinisch ab.

## *Oxalursäure und Metalloxide.*

Die Oxalursäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den alkalischen Erden schwerlösliche Salze. Concentrirte Auflösungen von oxalursaurem Ammoniak und Chlorcalcium oder Chlorbarium mit einander vermischt, setzen nach einiger Zeit glänzende durchsichtige Blättchen oder Nadeln von oxalursaurem Baryt oder Kalk ab; die Auflösung der letzteren im Wasser giebt, mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, basische Salze in Gestalt durchscheinender gallertartiger Niederschläge, die sich in vielem Wasser lösen.

*Oxalursaures Silberoxid.* Dieses Salz erhält man, wenn siedende Auflösungen von oxalursaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxid mit einander vermischt werden, nach dem Erkalten der Flüssigkeit; es bildet lange seidenglänzende wasserfreie Nadeln, welche in hoher Temperatur, ohne zu verpuffen, zersetzt werden.

*Thionursäure.* Formel: $C_8\,N_6\,H_{14}\,O_{14}\,S_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 8 At. Kohlenstoff | = | 611,480 |
| 6 At. Stickstoff | = | 531,120 |
| 14 At. Wasserstoff | = | 87,356 |
| 14 At. Sauerstoff | = | 1400,000 |
| 2 At. Schwefel | = | 402,320 |
| 1 At. wasserhalt. Thionursäure | = | 3032,276 |

*Zweibasische Säure;* entdeckt von *Wöhler* und *J. L.* Entsteht beim Zusammenbringen von schwefliger Säure mit Alloxan.

*Darstellung.* Aus dem thionursauren Bleioxid mit Schwefelwasserstoffsäure.

*Eigenschaften.* Weifse kristallinische Masse, ohne regelmäfsige Form; luftbeständig, leichtlöslich im Wasser, von saurem Geschmack, röthet stark die blauen Pflanzenfarben; die gesättigte Auflösung zum Sieden erhitzt, erstarrt zu einem weifsen kristallinischen Brei von Uramil, was niederfällt; die Flüssigkeit enthält nach der Zersetzung freie Schwefelsäure. Die Thionursäure enthält die Elemente von 1 At. Alloxan, 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. schwefliger Säure; das Uramil läfst sich betrachten als eine Verbindung von Alloxan minus 2 At. Sauerstoff, nemlich von Urilsäure, mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Wasser; beim Erhitzen der Auflösung der Thionursäure treten 2 At. Sauerstoff von 1 At. Alloxan an die beiden Atome schwefliger Säure, welche hierdurch in Schwefelsäure übergehen, während die Elemente der Urilsäure, Ammoniak und Wasser, zu Uramil zusammentreten.

*Thionursaures Ammoniak. Zusammensetzung:* 1 At. Thionursäure + 2 Aeq. Ammoniak + 4 aq. *Darstellung:* Man vermischt eine Lösung von Alloxan kalt mit einem Ueberschufs von wässeriger schwefliger Säure, giefst sodann eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu, so lange noch ein bemerkbares Aufbrausen entsteht, versetzt die Flüssigkeit nun mit einem Ueberschufs von reinem Ammoniak und erhält sie $^1/_2$ Stunde lang im Sieden. Nach dem Erkalten kristallisirt daraus thionursaures Ammoniak, was man auswäscht und trocknet. *Eigenschaften:* Stark perlmutterglänzende, vierseitige Kristallschuppen, welche bei 100° rosenroth werden, indem sie 6 p. c. = 2 At. Kristallwasser verlieren; schwerlöslich in kaltem, reichlich in heifsem Wasser. Beim Erhitzen der Auflösung dieses Salzes, unter Zusatz von verdünnter Mineralsäure, erleidet es die nemliche Zersetzung wie die Thionursäure für sich. Mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, wird nach einiger Zeit metallisches Silber spiegelglänzend niedergeschlagen. Wird eine Auflösung dieses Salzes mit weniger Schwefelsäure versetzt, als zur Neutralisation des darin enthaltenen Ammoniaks erforderlich ist, und im Wasserbade abgedampft, so erhält man ein, in weichen, weifsen, sehr dünnen Nadeln kristallisirendes, saures thionursaures Ammoniak, was beim Kochen für sich in Ammoniak und Uramilsäure zerfällt.

## *Thionursäure und Metalloxide.*

Die Thionursäure bildet mit den Alkalien leichtlösliche, kristallisirbare, mit den alkalischen Erden im Wasser schwer- oder unlösliche, leicht in verdünnten Säuren lösliche Salze, welche im Allgemeinen 1 At. Säure und 2 Aeq. Metalloxid enthalten. Alle diese Salze entwickeln, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, reichlich schweflige Säure; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht schwefligsaures Kali.

*Thionursaurer Kalk. Darstellung:* Durch Vermischen einer warmen Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit salpetersaurem Kalk. Kurze, feine, seidenglänzende Prismen.

*Thionursaurer Baryt.* Die Barytsalze werden durch thionursaure Salze, selbst in sehr verdünnten Lösungen, in dicken, gallertartigen Flocken niedergeschlagen, die sich leicht in Säuren lösen.

*Thionursaures Bleioxid.* Dicker gelatinöser Niederschlag, der sich in der warmen Flüssigkeit schnell in feine, kurze, weifse Nadeln verwandelt; beim Trocknen werden sie unter Wasserverlust rosenroth. Giebt bei der trocknen Destillation neben Harnstoff ein eigenthümliches, in grofsen breiten Tafeln kristallisirendes Produkt.

*Thionursaures Zinkoxid.* Kleine, warzenförmige, citrongelbe Kristallaggregate.

## *Uramil.* Formel: $C_8 N_6 H_{10} O_6$.

| | | |
|---|---|---|
| 8 At. Kohlenstoff | = | 611,480 |
| 6 At. Stickstoff | = | 531,120 |
| 10 At. Wasserstoff | = | 62,398 |
| 6 At. Sauerstoff | = | 600,000 |
| 1 At. Uramil | = | 1804,998 |

*Zersetzungsprodukt der Thionursäure.* Entdeckt von *Wöhler* u. *J. L. Darstellung.* Man vermischt eine kalt gesättigte, kochend heifse Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure, bis dafs sie stark sauer reagirt, erhitzt bis schwache Trübung bemerkbar ist und läfst langsam erkalten; oder eine kochend gesättigte Auflösung des nemlichen Salzes wird mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure vermischt und so lange im Sieden erhalten, bis das Ganze zu einem weifsen Brei erstarrt.

*Eigenschaften.* Federförmig vereinigte, dünne, harte Nadeln, oder feines, aus kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes, leichtes, lockeres, an der Luft und in der Wärme rosenroth werdendes Pulver, in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem, löslich in Ammoniak und Aetzalkalien in der Kälte, und daraus wieder unverändert fällbar durch Säuren. Die Auflösung des Uramils in Ammoniak und Kali färbt sich an der Luft purpurroth und setzt metallisch grüne glänzende Kristallnadeln ab. Wird beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung zersetzt in Uramilsäure; löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus fällbar durch Wasser; zerlegt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren, ähnlich wie mit Kalilauge. Beim Kochen mit Quecksilber- und Silberoxid verwandelt es sich in Murexid, während die Oxide reducirt werden. Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, verwandelt es sich in Alloxan unter Entwickelung von salpetriger Säure und Bildung von salpetersaurem Ammoniak.

*Bildung.* Bei der Zersetzung des thionursauren Ammoniaks trennen sich von diesem Körper die Elemente von 2 At. schwefelsaurem Ammoniak. Das Uramil kann betrachtet werden als Harnsäure, in welcher der Harnstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Wasser.

## *Uramilsäure.* Formel: $C_{16} N_{10} H_{20} O_{15}$.

| | | |
|---|---|---|
| 16 At. Kohlenstoff | = | 1222,960 |
| 10 At. Stickstoff | = | 885,200 |
| 20 At. Wasserstoff | = | 124,795 |
| 15 At. Sauerstoff | = | 1500,000 |
| 1 At. Uramilsäure | = | 3732,955 |

*Zersetzungsprodukt des Uramils.* Entdeckt von *Wöhler* und *J. L.*

*Darstellung.* Eine kalt gesättigte Auflösung von thionursaurem Ammoniak in Wasser wird mit etwas Schwefelsäure vermischt, im Wasserbade abgedampft, wo sich nach einiger Zeit die Uramilsäure in durchsichtigen glasglänzenden Prismen abscheidet. Erhält man hierbei einen weifsen, breiförmigen Absatz, der, in etwas wässerigem Ammoniak gelöst, nach dem Erkalten Kristalle von thionursaurem Ammoniak giebt, so enthielt er saures thionursaures Ammoniak, was zum zweitenmal mit etwas Schwefelsäure wie zuvor behandelt werden mufs.

*Eigenschaften.* Farblose, 4seitige Prismen oder feine seidenglänzende Nadeln; löslich in 6 — 8 Theilen kaltem, in seinem dreifachen Gewicht kochendem Wasser; verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte; die Auflösung reagirt schwach sauer, wird beim Erhitzen schwach rosenroth. Löst sich ohne Färbung und Gasentwickelung in concentrirter Schwefelsäure. Wird beim Auflösen und Kochen in concentrirter Salpetersäure gelb und hinterläfst beim Abdampfen weifse, kristallinische, sehr schwer lösliche, schuppige oder körnige Kristalle, welche, von Alkalien aufgenommen, beim Zusatz von Essigsäure wieder gefällt werden.

*Bildung.* Von 2 Atomen Uramil trennen sich die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak, an dessen Stelle 3 At. Wasser treten.

## *Uramilsaure Salze.*

Die Uramilsäure bildet mit Ammoniak und Alkalien lösliche kristallisirbare Salze; Kalk- und Baryt-Salze werden davon im freien Zustande nicht gefällt, bei Zusatz von Ammoniak entstehen weifse Niederschläge, die in vielem Wasser wieder verschwinden. Uramilsaures Ammoniak bringt in salpetersaurem Silberoxid einen dicken weifsen Niederschlag hervor, welcher 63 — 64 p. c. Silber hinterläfst.

## *Alloxantin.* Formel: $C_8 H_4 N_{10} O_{10}$.

| | | |
|---|---|---|
| 8 At. Kohlenstoff | = | 611,48 |
| 4 At. Stickstoff | = | 354,08 |
| 10 At. Wasserstoff | = | 62,39 |
| 10 At. Sauerstoff | = | 1000,00 |
| 1 At. Alloxantin | = | 2027,95 |

Als *Zersetzungsprodukt der Harnsäure mit Salpetersäure* zuerst von *Prout* beobachtet; entsteht ebenfalls durch die Einwirkung von Chlor auf Harnsäure, ferner aus dem *Alloxan*, wenn es mit reducirenden Materien zusammengebracht wird (*Wöhler* und *J. L.*).

*Darstellung aus Harnsäure:* Harnsäure wird mit 32 Th. Wasser zum Sieden gebracht, sodann verdünnte Salpetersäure nach und nach hinzugesetzt, bis sie vollkommen gelöst ist, die Flüssigkeit auf ⅔ abgedampft, wo sie nach wenigen Stunden oder Tagen Kristalle von Alloxantin absetzt, die man durch neue Kristallisationen reinigt. *Aus Alloxan:* In reichlicher Menge erhält man es, wenn in eine Auflösung von Alloxan Schwefelwasserstoffsäure geleitet wird, wo sich zuerst Schwefel, sodann ein kristallinischer Brei von Alloxantin absetzt, den man durch Auflösung in heifsem Wasser vom Schwefel trennt; die Auflösung liefert beim Abdampfen und Erkalten reines Alloxantin; es kann ebenfalls durch Zusammenbringen einer Alloxanlösung mit Zink und Salzsäure gebildet werden, wobei Ueberschufs von Säure zu vermeiden ist; oder durch Auflösen und Kochen von Alloxan in mäfsig concentrirter Schwefelsäure und Erkalten. Setzt man eine Alloxanlösung der Wirkung einer galvanischen Säule aus, so entwickelt sich an dem positiven Pol Sauerstoffgas, und an dem negativen setzt sich Alloxantin in kristallinischen Krusten an.

*Eigenschaften.* Schiefe, vierseitige, kurze Säulen, dem zwei- und eingliederigen Systeme angehörend; der stumpfe Winkel der Basis beträgt 105°. Die Kristalle sind farblos, oder schwach gelblich, an ammoniakhaltiger Luft werden sie roth, metallisch grün schillernd, hart, leicht in

Pulver zu verwandeln; verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte, bei 150° verliert es 15,4 p. c. (3 At.) Wasser; schwerlöslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, die Auflösung röthet Lackmus; geht beim Erwärmen mit Zusatz von Chlorwasser in Alloxan über; sie giebt mit Silbersalzen einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber; durch Alkalien wird es zersetzt, Barytwasser bringt darin einen veilchenblauen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen farblos wird und verschwindet.

*Bildung.* Bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Harnsäure wird von der Urilsäure nur ein Atom Sauerstoff aufgenommen, es entsteht daraus beim Hinzutreten der Elemente von 5 At. Wasser 1 Atom Alloxantin und Untersalpetersäure, $N_2 O_4$, die in Berührung mit Wasser in $\frac{1}{2}$ salpetrige Säure und $\frac{1}{2}$ Salpetersäure zerfällt; die erstere zerlegt sich mit der Hälfte des freigewordenen Harnstoffs, wie beim Alloxan beschrieben wurde, die andere Hälfte des Harnstoffs geht in salpetersauren Harnstoff über; bei der Darstellung aus Alloxan wird 1 At. seines Sauerstoffs durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, unter Fällung von Schwefel, in Wasser verwandelt, was mit den übrigen Elementen verbunden bleibt. Beim Kochen von Alloxan mit Schwefelsäure zerlegen sich zwei Atome in 1 At. Alloxantin, 3 At. Kleesäure, 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Cyansäure, welche letztere hierbei mit den Bestandtheilen von 3 At. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Wird eine Auflösung von Alloxan, anstatt sie mit Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen, zum Sieden erhitzt und darin einige Zeit erhalten, so erhält man beim Erkalten gelbe, körnige, glänzende, in heifsem Wasser sehr schwer lösliche Kristalle, in ihrem Verhalten wesentlich vom Alloxantin abweichend.

*Zersetzungsprodukte des Alloxantins.* Leitet man durch eine kochende Auflösung von Alloxantin Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt eine weitere Fällung von Schwefel; die Flüssigkeit wird stark sauer und giebt mit kohlensaurem Ammoniak versetzt nach dem Erkalten eine reichliche Menge eines weifsen, in feinen, seidenglänzenden, an der Luft auf 100° erwärmt blutroth werdenden, Nadeln kristallisirten Ammoniaksalzes, welches nach der Formel $C_8 N_6 H_{14} O_8$ zusammengesetzt ist, und das man als eine Verbindung von Urilsäure, $C_8 N_4 O_4$, mit 1 Aeq. Ammoniak, $N_2 H_6$, und 4 At. Wasser betrachten kann. Die Säure in diesem Salze scheint sich in dem Momente, wo sie von dem Ammoniak, was damit verbunden ist, getrennt wird, in mannigfaltige neue Produkte zu zerlegen. Man hat der Säure selbst, da ihr Verhalten in der Vorstellung von dem der Urilsäure abweicht, den Namen *Dialursäure* gegeben. Einen der aus ihrer Zersetzung hervorgehenden Körper erhält man, wenn das Ammoniaksalz in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst und an der Luft eine Zeitlang stehen gelassen wird; es kristallisirt aus dieser Auflösung in farblosen, harten Kristallen, die in ihrem chemischen Verhalten vollkommen mit Alloxantin übereinstimmen, aber in der Kristallform von demselben abweichen; man hat es *dimorphes Alloxantin* genannt. Der nemliche Körper wird gebildet, wenn Uramil oder Uramilsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur völligen Zersetzung erhitzt werden.

Wird eine gesättigte heifse Auflösung von Alloxantin mit Salmiaklösung vermischt, so färbt sie sich augenblicklich purpurroth, die Farbe verschwindet nach einigen Augenblicken, indem sich die Flüssigkeit trübt und glänzende, farblose Schuppen von Uramil absetzt, die beim Trocknen rosenroth werden; dasselbe geschieht mit essigsauren, kleesauren und anderen Ammoniaksalzen; die Flüssigkeit enthält nach der Zersetzung Alloxan und freie Salzsäure. Zwei Atome Alloxantin und 1 Aeq. Ammoniak enthalten die Elemente von 1 At. Uramil, 1 At. Alloxan und 4 At. Wasser.

Wird eine Alloxantinlösung mit *reinem Ammoniak* erwärmt, so entsteht anfänglich Uramil und mykomelinsaures Ammoniak, die durch weitere Einwirkung von Ammoniak und Luft weitere Veränderungen erfahren.

Läfst man eine kalt bereitete Auflösung von Alloxantin in Ammoniak an der Luft langsam verdampfen, so wird Sauerstoff absorbirt, und man erhält eine Kristallisation von oxalursaurem Ammoniak. 3 At. Alloxantin, 7 At. Sauerstoff und 6 Aeq. Ammoniak enthalten die Elemente von 4 At. oxalursaurem Ammoniak und 5 At. Wasser.

Erwärmt man *Silberoxid* mit Alloxantin, so entsteht unter Reduction des Oxids ein Aufbrausen; in der Flüssigkeit ist reines oxalursaures Silberoxid enthalten. 3 At. Sauerstoff aus dem Silberoxid zerlegen sich hierbei mit 1 At. Alloxautin in 1 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Oxalursäure, die sich mit freiem Silberoxid verbindet.

*Quecksilberoxid* wird von Alloxantin ohne Gasentwickelung gelöst, die Flüssigkeit scheint alloxansaures Quecksilberoxidul zu enthalten.

*Bleihyperoxid* zerlegt sich, mit Alloxantin und Wasser gekocht, in Harnstoff und kohlensaures Bleioxid.

## *Murexid.* Formel: $C_{12}\,N_{10}\,H_{12}\,O_8$.

| | | |
|---|---|---|
| 12 At. Kohlenstoff | = | 917,220 |
| 10 At. Stickstoff | = | 885,200 |
| 12 At. Wasserstoff | = | 74,877 |
| 8 At. Sauerstoff | = | 800,000 |
| 1 At. Murexid | = | 2677,297 |

*Synon.* Purpursaures Ammoniak. — Von *Prout* entdeckt.

*Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxid und Uramil mit 36 — 40 Theilen Wasser unter Zusatz einer höchst geringen Menge Aetzammoniak; nachdem die Flüssigkeit eine satte Purpurfarbe angenommen hat, wird sie filtrirt und der Ruhe überlassen, wo Murexid kristallisirt. Oder man löst Uramil in der Wärme in Ammoniak und setzt der auf 70° erkalteten Flüssigkeit Alloxan zu, bis nur schwache alkalische Reaction bemerkbar ist. Oder man löst Harnsäure in verdünnter Salpetersäure, dampft ab bis die Flüssigkeit eine zwiebelrothe Farbe angenommen hat, läfst sie auf 70° erkalten, und vermischt sie nun mit verdünntem wässerigem Ammoniak, bis freies Ammoniak durch den Geruch bemerkbar ist; bei diesem Zeitpunkt verdünnt man die Flüssigkeit mit ½ Vol. kochendem Wasser und läfst erkalten. (Es ist gut, bei Anwendung dieser Methode von Zeit zu Zeit die Harnsäurelösung einer Probe durch Sättigung einer kleinen Quantität zu unterwerfen; wird sie nach dem Ammoniakzusatz trübe und läfst sie ein rothes Pulver fallen, so mufs der Harnsäurelösung in der Wärme etwas Salpetersäure zugesetzt werden; setzt sie einen gelben, schleimähnlichen Niederschlag ab, so erhält man aus dieser Auflösung nur dann Murexid, wenn man etwas Schwefelwasserstoff durchleitet.) — Oder man versetzt eine kochend gesättigte Auflösung von Alloxantin mit Ammoniak im Ueberschufs, bis der entstehende Niederschlag von Uramil sich wieder löst, bringt nun eine Auflösung von Alloxan hinzu, so dafs nur eine schwach alkalische Reaction bleibt, und läfst erkalten. — Oder man erhitzt Alloxantin mit Salmiak oder kleesaurem Ammoniak, setzt nach der Bildung des Uramils bis zur Auflösung Aetzammoniak und sodann Alloxan zu. Das Murexid entsteht noch bei bei einer Menge von Prozessen; beim Zusammenbringen von vielen Harnsäure-Produkten mit Ammoniak, mit und ohne Gegenwart von Luft.

*Bildung.* Wenn zu 2 At. Uramil der Sauerstoff von 3 At. Quecksilberoxid tritt, so können daraus entstehen 1 At. Murexid, 1 At. Alloxansäure und 3 At. Wasser. Das Alloxan scheint in der Auflösung des Uramils in Ammoniak auf eine ähnliche Weise zu wirken, wie das Quecksilberoxid. 1 At. Alloxan, 2 At. Alloxantin und 4 Aeq. Ammoniak ent-

halten die Elemente von 2 At. Murexid und 14 At. Wasser. Eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure enthält vorzugsweise Alloxantin, Harnstoff und salpetersaures Ammoniak; wird sie abgedampft bis zum Erscheinen einer zwiebelrothen Farbe, so ist ein Theil des Alloxantins durch die Einwirkung der freien Salpetersäure übergegangen in *Alloxan*, ein Theil des letzteren verwandelt sich in *Parabansäure*. Wenn nun Alloxan und Alloxantin sich gleichzeitig in einer Auflösung befinden, so entsteht beim Sättigen mit Ammoniak eine purpurrothe Flüssigkeit, aus der sich Kristalle von *Murexid* absetzen. Enthält die Harnsäurelösung Alloxantin im Ueberschufs, so sind die Kristalle von Murexid gemengt mit *Uramil*, bei einem Ueberschufs von Alloxan entsteht *mykomelinsaures Ammoniak*, was ebenfalls mit Murexid niederfällt. Die vorhandene Parabansäure geht bei der Sättigung der Harnsäure-Lösung in *Oxalursäure* über, die man als oxalursaures Ammoniak beim Abdampfen der Mutterlauge kristallisirt erhält.

*Eigenschaften.* Das Murexid kristallisirt in kurzen 4seitigen Prismen, wovon zwei Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer, metallisch grünes Licht reflectiren. Bei durchfallendem Lichte sind die Kristalle granatroth durchsichtig. Zerrieben stellt es ein braunrothes Pulver dar, welches unterm Polirstahl glänzend metallisch grün wird. Löst sich schwer in kaltem Wasser, nicht in Aether und Alkohol, leichter löslich in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten unverändert kristallisirt; unlöslich in einer gesättigten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, löslich in Kalilauge mit prächtig indigblauer Farbe, welche beim Erwärmen unter Entwickelung von Ammoniak verschwindet; wird in festem Zustande oder in Auflösung durch alle Mineralsäuren zersetzt, unter Fällung glänzender Schuppen von Murexan; die Flüssigkeit enthält *Alloxantin*, *Ammoniak*, *Alloxan* und *Harnstoff*; zerlegt sich sogleich in Berührung mit Schwefelwasserstoff in *Alloxantin*, *Dialursäure* und *Murexan* unter Fällung von Schwefel. Gleiche Atomgewichte Alloxan, Alloxantin, Murexan, Harnstoff enthalten, wenn man 2 Acq. Ammoniak hinzurechnet, die Elemente von 2 At. Murexid und 11 At. Wasser.

## *Murexan* Formel: $C_6 N_4 H_8 O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff | = | 458,61 |
| 4 At. Stickstoff | = | 354,08 |
| 8 At. Wasserstoff | = | 49,91 |
| 5 At. Sauerstoff | = | 500,00 |
| 1 At. Murexan | = | 1362,60 |

*Synonyme.* Purpursäure. *Zersetzungsprodukt des Murexids.* — Entdeckt von *Prout.*

*Darstellung.* Man löst Murexid in der Wärme in Kalilauge, erhitzt bis zum Verschwinden der blauen Farbe, und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure.

*Eigenschaften.* Seidenglänzende Schuppen, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak und Alkalien in der Kälte, ohne sie zu neutralisiren; löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Eine Auflösung von Murexan in Ammoniak, der Luft ausgesetzt, wird purpurroth und setzt glänzende Kristalle von Murexan ab; bei Ueberschufs von Ammoniak wird die Flüssigkeit wieder farblos, sie enthält alsdann oxalursaures Ammoniak. Zwei Atome Murexan, 1 Aeq. Ammoniak und 3 At. Sauerstoff enthalten die Elemente von 1 At. Murexid und 3 At. Wasser; 1 At. Murexan, 3 At. Sauerstoff und 1 Aeq. Ammoniak sind die Bestandtheile von 1 At. oxalursaurem Ammoniak.

### *Anhang zu den Harnsäureverbindungen.*

*Harnoxid, Xanthicoxid.* Ein seltner Bestandtheil der *Blasensteine;* von *Marcet* darin zuerst entdeckt. Formel: $C_5 N_4 H_4 O_2$. *Darstellung:* Harnsteine, welche diese Materie enthalten, werden in Kalilauge gelöst und die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, wo Harnoxid niederfällt. *Eigenschaften:* Weifser Niederschlag; beim Trocknen blafsgelbliche, harte Stücke, welche beim Reiben Wachsglanz annehmen; löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien, in geringer Menge in heifsem Wasser, Salz- und Oxal-Säure. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe; Wasser bildet, zu dieser Lösung gegossen, keinen Niederschlag. Löslich in Salpetersäure, ohne Gasentwickelung; dampft man diese Auflösung ab, so bleibt ein citrongelber Rückstand, der mit Ammoniak sich nicht roth färbt und zum Theil sich in Wasser, leicht und vollkommen in Kali, in letzterem mit tief rothgelber Farbe löst, beim Abdampfen einen rothen Rückstand hinterlassend.

Die Harnsteine, worin *Harnoxid* enthalten ist, besitzen eine hellbraune oder braunglänzende Oberfläche; im Bruch blätterig, glänzend, ebenfalls braun oder dunkel fleischfarbig; beim Reiben und Schaben von Wachsglanz.

*Blasenoxid, Cysticoxid. — Organische Salzbase.* Von *Wollaston* entdeckt. — Seltner Bestandtheil der *Blasensteine.* Formel $C_6 N_2 H_{12} O_4 S_2$. *Darstellung:* Man löst den Harnstein in wässerigem Ammoniak und läfst das Filtrat an der Luft verdunsten, wo Blasenoxid kristallisirt. *Eigenschaften:* Bildet im Harnstein eine gelblichweifse, glänzende, verworren kristallisirte Masse; kristallisirt aus seiner Lösung in Kali beim Zusatz von Essigsäure in sechsseitigen Blättchen, aus Ammoniak in weifsen, durchsichtigen Blättern. Zersetzt sich in der Wärme, liefert übelriechende schwefel- und ammoniakhaltige Produkte. Löst sich leicht in Mineralsäuren, damit kristallisirbare Verbindungen bildend. Verbindet sich direkt mit Chlorwasserstoffsäure zu einem wasserfreien Salz, welches gleiche Aequivalente Basis und Säure enthält; das salpetersaure Salz enthält 1 At. Salpetersäure, 1 At. Cysticoxid und 2 At. Wasser, von welchen bei 85° die Hälfte abgeschieden wird. Löslich in reinen und kohlensauren Alkalien, beim Erwärmen damit, zuerst unter Entwickelung von Ammoniak, sodann beim Abdampfen unter Entwickelung eines leicht entzündlichen, mit blauer Flamme brennenden Gases vom Geruch des Schwefelkohlenstoffs, zersetzbar. Das Vorkommen des Blasenoxids ist so selten, dafs über die Natur dieser merkwürdigen Materie keine Untersuchungen angestellt werden konnten.

## III) *Benzoyl.* Formel: $C_{14} H_{10} O_2$. Symb. Bz.

| | | |
|---|---|---|
| 14 At. Kohlenstoff | = | 1070,090 |
| 10 At. Wasserstoff | = | 62,397 |
| 2 At. Sauerstoff | = | 200,000 |
| 1 At. Benzoyl | = | 1332,487 |

**§. 64.** Mit *Benzoyl* bezeichnet man ein hypothetisches Radikal einer Reihe von Verbindungen, die aus dem flüchtigen Oel der bittern Mandeln entspringen oder damit in einem gewissen Zusammenhange stehen. Das Bittermandelöl selbst ist in den meisten Kernen der Steinfrüchte, in den Blättern des Kirschlorbeers, in einer eigenthümlichen Verbindung, dem Amygdalin, enthalten, aus welcher man es auf den mannigfaltigsten Wegen gewinnen kann.

### *Benzoyl und Sauerstoff.*

### *Benzoesäure (Acidum benzoicum).*

**Formel:** $C_{14}H_{10}O_3 + aq = BzO + aq.$

| | |
|---|---|
| 1 At. Benzoyl | = 1332,48 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. wasserfreie Säure | = 1432,48 |
| 1 At. Wasser | = 112,48 |
| 1 At. Benzoesäurehydrat | = 2544,96 |

*Synon.* Benzoylsäure, Benzoeblumen (Acidum benzoylicum, Flores Benzoes.)

*Vorkommen:* In dem Benzoeharz, Drachenblut, etc.; entsteht durch Oxidation des Benzoylwasserstoffs an der Luft und bei der Zerlegung vieler Benzoylverbindungen; bei der Zersetzung der Hippursäure und des Amygdalins durch oxidirende Materien, durch die Einwirkung von Kali auf ätherische Oele, namentlich Zimmtöl etc.

**§. 65.** *Darstellung.* Benzoeharz wird in grobem Pulver für sich oder mit seinem gleichen Gewicht Sand gemengt, in einem runden Topf von Gufseisen oder Eisenblech, dessen Wände nicht über 2 Zoll hoch sind, ausgebreitet. Man spannt über die Oeffnung dieses Gefäfses ein Blatt lockeres Fliefspapier, was über den Rändern mit Kleister festgeklebt wird. Man stellt sodann einen Hut, von der Form eines gewöhnlichen Manneshuts, von dickem Papier darüber, der genau an den Rändern des Topfes mit einem starken Bindfaden festgebunden wird. Der Topf wird auf Sand gestellt, der auf einer Eisenplatte ausgebreitet ist, unter welcher man ein schwaches Feuer 3—4 Stunden lang unterhält. (Die Dämpfe der sublimirenden Benzoesäure gehen mit Leichtigkeit durch die Poren des Papiers und lagern sich in Kristallen in dem Hute an; an dem Hinabfallen in den Topf werden sie durch das Papier, was die Oeffnung des Topfes schliefst, verhindert.) *Mohr.* Oder auf *nassem Wege:* Man mengt gleiche Theile sehr feingepulvertes Benzoeharz und Kalkhydrat aufs innigste mit einander, kocht das Gemenge mit 40 Th. Wasser einige Stunden lang, filtrirt und versetzt die durch Abdampfen auf ⅕ concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, wo nach dem Erkalten Benzoesäure kristallisirt. (Nimmt man weniger Kalk und versäumt man die sorgfältige Mengung, so backt das Gemisch in dem kochenden Wasser zusammen, man mufs in diesem Falle die harten Stücke nach dem Erkalten aufs neue mit Kalkhydrat zerreiben.) Oder man kocht Hippursäure mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. ¼ Stunde lang, setzt Wasser zu und läfst kristallisiren.

Die aus Benzoeharz erhaltene Säure reinigt man entweder durch eine neue Sublimation oder durch Kochen mit Salpetersäure, oder indem man durch ihre kochend heifse Lösung in Wasser Chlorgas leitet.

*Erklärung.* Die Benzoesäure ist in dem Harz fertig gebildet und zum grofsen Theil frei vorhanden, durch Sublimation wird sie davon getrennt. Kalk mit Benzoeharz gekocht löst die Benzoesäure unter Zurücklassung des Harzes auf, der entstandene benzoesaure Kalk wird durch starke Säuren, unter Abscheidung der Benzoesäure, zersetzt. In der Hippursäure ist Benzamid enthalten in Verbindung mit einer organischen Materie, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure zerstört wird. Benzamid zerfällt, mit Säuren gekocht, in Ammoniak und Benzoesäure.

**§. 66.** *Eigenschaften.* Die Benzoesäure kristallisirt in biegsamen, weichen, weifsen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden Blättern oder sechsseitigen Nadeln. In reinem Zustande geruchlos, gelinde erwärmt dem Benzoeharz ähnlich riechend, schmeckt schwach stechend süfslich, verursacht Kratzen und Brennen im Schlunde, röthet schwach Lackmus, schmilzt bei 120°, sublimirt bei 145°, im Dunkeln bemerkt man hierbei häufig eine Lichterscheinung, siedet bei 239°, das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,27; wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und durch Chlor nicht verändert, durch rauchende Salpetersäure hingegen in eine gelbe, harzähnliche, sehr bitter schmeckende Materie verwandelt; löst sich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser daraus fällbar. Verbreitet, an der Luft erhitzt, weifse, reizende, im Halse kratzende Dämpfe; leicht entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend, ohne Rückstand zu hinterlassen. Löst sich in 200 kaltem, in 25 kochendem Wasser; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Verdampfen oder Sieden der Auflösung.

*Benzoesaures Ammoniak, neutrales,* $Bz O$, $N_2 H_8 O$. *Darstellung:* Man löst Benzoesäure in erwärmtem, concentrirtem, reinem Ammoniak bis zur Sättigung und läfst erkalten. Federartig vereinigte Nadeln, zerfliefslich in feuchter Luft, in wasserfreiem Alkohol löslich. *Saures.* Durch Kochen und freiwilliges Abdampfen einer Lösung des neutralen verwandelt es sich unter Ammoniakverlust in saures Salz, was in grofsen regelmäfsigen Kristallen anschiefst.

### *Benzoesäure und Metalloxide.*

**§. 67.** Bei der Verbindung der Benzoesäure mit den Metalloxiden wird in den meisten Fällen das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent Metalloxid ersetzt. Die löslichen benzoesauren Salze haben einen reizenden, stechenden, salzigen Geschmack, ihre Auflösungen werden durch die meisten andern Säuren unter Abscheidung der Benzoesäure zersetzt; dasselbe findet statt bei den unlöslichen Salzen, wenn das Metalloxid mit der hinzugesetzten Säure ein lösliches Salz bildet. Nach *Lecanu* und *Serbat* werden viele unlösliche benzoesauren Salze in der Wärme von essigsaurem Kali und Natron und salpetersaurem Natron aufgenommen, nicht in einer Auflösung von salpeter- und schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron. Die Salze mit alkalischer Basis zerlegen sich bei der trocknen Destillation in kohlensaure Salze, während die Benzoesäure in neue Produkte zerfällt. Mit Ueberschufs von Kalkhydrat geglüht zerfällt die Säure in Kohlensäure, die mit Kalk im Rückstand bleibt, und in Benzol.

*Benzoesaures Kali, Natron, Lithion, Magnesia,* sind leicht löslich, schwierig kristallisirbar; *Benzoesaurer Baryt* und *Strontian* sind schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser und daraus in feinen Nadeln kristallisirbar.

*Benzoesaurer Kalk* kristallisirt mit 1 At. Kristallwasser in glänzenden, biegsamen Nadeln oder Säulen, löslich in 20 kaltem, in weniger heifsem Wasser. Die Destillationsprodukte dieses Salzes sind von *Peligot*

untersucht worden. Man erhält hierbei zwei flüssige Produkte; das Benzon $C_{13} H_{10} O$; ferner Benzol $C_{12} H_{12}$, sodann Naphthalin $C_{12} H_8$, es bleibt Kohle und kohlensaurer Kalk und es entwickelt sich Kohlenoxidgas. Die Erklärung der Bildung des Benzons ergiebt sich von selbst, wenn man erwägt, dafs der wasserfreie benzoesaure Kalk die Elemente von Benzon nnd kohlensaurem Kalk, oder die Elemente von Benzol, Naphthalin, Kohlensäure, Kohlenoxid und Kohle enthält.

$$\begin{array}{lcl} C_{13} H_{10} O & = & \text{1 At. Benzon} \\ C \quad O_2 & = & \text{1 At. Kohlensäure} \\ CaO & = & \text{1 At. Kalk} \\ \hline C_{14} H_{10} O_3 + CaO & = & \text{1 At. benzoesaurer Kalk.} \end{array}$$

oder die Zersetzungsprodukte sind:

$$\begin{array}{lcl} C_{10} H_8 & = & \text{1 At. Naphthalin} \\ C_{12} H_{12} & = & \text{1 At. Benzol} \\ C_2 \quad O_4 & = & \text{2 At. Kohlensäure} \\ C_2 \quad O_2 & = & \text{2 At. Kohlenoxid} \\ C \quad + 2CaO & = & \text{1 At. Kohle u. 2 At. Kalk.} \\ \hline C_{28} H_{20} O_6 + 2CaO & = & \text{2 At. benzoesaurer Kalk.} \end{array}$$

*Benzoesaure Thonerde.* Beim Vermischen concentrirter benzoesaurer Alkalien mit Thonerdesalzen; kristallinischer, in der Wärme löslicher Niederschlag.

*Benzoesaure Beryll-, Ytter-* und *Zirkonerde*, sehr schwerlösliche Niederschläge.

*Benzoesaures Mangan-* und *Eisenoxidul* sind lösliche Salze.

*Benzoesaures Eisenoxid. Neutrales* $3BzO$, $Fe_2O_3$. Kristallisirbar, löslich in Wasser und Alkohol unter Zurücklassung eines basischen Salzes. Eisenoxidsalze, deren Auflösungen mit soviel Ammoniak versetzt werden, dafs sie ihre saure Reaction verlieren, ohne einen Niederschlag zu bilden, geben mit löslichen benzoesauren Alkalien einen röthlich weifsen, oder bei Ueberschufs von Ammoniak einen braungelben Niederschlag, von denen der letztere im Wasser nicht löslich ist; er stellt eine aufgequollene gelatinöse Masse dar, welche nach dem Trocknen und Glühen 25 p. c. Eisenoxid hinterläfst. Der ersterwähnte röthlich weifse Niederschlag wird beim Waschen, namentlich mit heifsem Wasser, zersetzt, indem sich ein lösliches benzoesaures Eisenoxidsalz auflöst unter Zurücklassung der braungelben basischen Verbindung. Durch Waschen mit Salmiaklösung kann diese Zersetzung vermieden werden. Man bedient sich zuweilen des benzoesauren Ammoniaks, unter Beachtung des beschriebenen Verhaltens, zur Scheidung des Eisenoxids von Mangan, Nickel und Zink die von benzoesauren Alkalien nicht gefällt werden; im Fall die Auflösung dieser Metalloxide Thonerde, Yttererde, Zirkonerde, Beryllerde enthält, ist dieses Scheidungsmittel nicht anwendbar, indem diese mit Benzoesäure ebenfalls sehr schwerlösliche Salze bilden.

*Benzoesaures Bleioxid.* Sehr schwerlösliches, kristallinisches, weifses Pulver, in Essigsäure löslich und daraus kristallisirbar; es enthält 2 At. Wasser, wovon die Hälfte bei 100° gebunden bleibt. *Basisch benzoesaures Bleioxid* erhält man durch Fällung eines benzoesauren Alkali's mit basisch essigsaurem Bleioxid, in Gestalt eines weifsen, wasserfreien, unlöslichen Niederschlags, es enthält auf 3 At. Bleioxid 2 At. wasserfreie Benzoesäure.

*Benzoesaures Silberoxid.* Kochende verdünnte Auflösungen eines neutralen benzoesauren Alkali's und salpetersauren Silberoxids mit einander vermischt, liefern beim Erkalten glänzende, platte, farblose, weiche Nadeln, sehr ähnlich der Benzoesäure, welche wasserfreies benzoesaures Silberoxid sind; sie schwärzen sich am Lichte. Aus concentrirten Auflösungen niedergeschlagen, stellt es eine käsige, kristallinische Masse dar, die in heifsem Wasser gelöst eine vom reducirten Silber schwärzlich gefärbte Auflösung giebt, aus der sich das Salz in der beschriebenen Form wieder ausscheidet.

### *Benzoylwasserstoff.* Formel: $C_{14}H_{12}O_2 = BzH_2$.

*Synonyme:* Bittermandelöl.

*Darstellung.* Das durch Destillation der bittern Mandeln erhaltene flüchtige Oel enthält Benzoesäure, Benzoin und Blausäure; es wird mit Kalkhydrat und Eisenchlorür unter Wasserzusatz zu einem dünnen Brei gemischt und der Destillation unterworfen; das übergegangene Oel wird durch Stehenlassen über trockenem Chlorcalcium von beigemengtem Wasser befreit.

*Eigenschaften.* Farblose, vollkommen durchsichtige, das Licht stark brechende, dünnflüssige Flüssigkeit, von starkem, eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, von 1,043 spec. Gewicht; sein Siedpunkt 180° C.; löslich in 30 Th. Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Der Dampf des Benzoylwasserstoffs ist entzündlich und brennt mit einer stark leuchtenden, rufsenden Flamme; er kann durch rothglühende Glasröhren geleitet werden ohne Zersetzung. Durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff verwandelt er sich an der Luft in Benzoesäure, dasselbe geschicht unter Wasserzersetzung, wenn er mit Kalihydrat einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, wobei Wasserstoffgas frei wird. Eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat, zu der man Benzoylwasserstoff bringt, erstarrt nach einigen Augenblicken zu benzoesaurem Kali, was sich abscheidet, während der Weingeist eine öla̋hnliche, nicht untersuchte Materie enthält. Durch die Einwirkung von Chlor und Brom entsteht Chlorbenzoyl und Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure. Bei Gegenwart von Wasser bildet sich hierbei entweder benzoesaurer Benzoylwasserstoff oder Benzoesäure. Verwandelt sich mit wäfsrigem Ammoniak gelinde erwärmt in Hydrobenzamid. Löslich in gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure; bei höherer Temperatur färbt sich diese Auflösung roth, später schwarz, und entwickelt schweflige Säure. Mit wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht verbindet es sich damit zu einer eigenthümlichen, Barytsalze nicht fällenden, Säure (*Mitscherlich*). Salpetersäure löst den Benzoylwasserstoff, denselben nur schwierig in Benzoesäure verwandelnd. Innerlich genommen wirkt der reine Benzoylwasserstoff giftig. Mit Alkalien und Sauerstoff in Berührung verwandelt sich der Benzoylwasserstoff beinahe augenblicklich, unter Absorbtion des Gases, in benzoesaures Salz. Bei Abschlufs des Sauerstoffs damit sehr gelinde erhitzt oder längere Zeit damit stehen gelassen, entsteht ebenfalls benzoesaures Alkali, neben einem ölartigen an Wasserstoff reichen, flüchtigen Produkte. *Fremy.*

### *Benzoylchlorid.* Formel: $BzCl_2$.

*Chlorbenzoyl*, entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Man leitet Chlorgas durch wasserfreien Benzoylwasserstoff so lange sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt, und erhitzt die gelb gewordene Flüssigkeit so lange, bis alles freie Chlor ausgetrieben und sie farblos geworden ist. *Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch und 1,106 spec. Gewicht; der Dampf ist entzündlich und brennt mit einer rufsenden Flamme mit grünem Saum. Von kaltem Wasser wird es langsam, von heifsem schneller in Chlorwasserstoffsäure und Benzoesäure zerlegt; bei Gegenwart von Alkalien entsteht benzoesaures Alkali und Chlormetall; über wasserfreien Kalk und Baryt kann es unverändert abdestillirt werden; löst Schwefel und Phosphor ohne Veränderung; mit Phosphorchlorid zusammengebracht entsteht starke Erhitzung unter Bildung von Phosphorchlorid und eines farblosen, öligen, nicht weiter untersuchten Körpers. Mit Ammoniakgas zerlegt es sich in Benzamid, mit Weingeist in benzoesaures Aethyloxid und Salzsäure. Mit Aether und Schwefelkohlenstoff ohne Veränderuug mischbar.

### *Benzoylbromid.* Formel: $BzBr_2$.

Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung* wie Benzoylchlorid. *Eigenschaften:* Blättrige, farblose Kristalle, an der Luft sich bräunlich färbend; mit Wasser und Alkalien erleidet es die nemlichen Zersetzungen wie Benzoylchlorid; löst sich in Aether und Alkohol ohne Veränderung.

### *Benzoyljodid.* Formel: $Bz\,I_2$.

Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Man destillirt Benzoylchlorid mit Iodkalium. *Eigenschaften:* Kristallinische Masse, von überschüssigem Iod braun gefärbt, in reinem Zustande blätterige, farblose, leicht schmelzbare Kristalle, an der Luft braun werdend, verhält sich gegen Alkalien und Wasser wie die vorhergehenden Verbindungen.

### *Benzoylsulfid.* Formel: $Bz\,S$.

*Schwefelbenzoyl.* Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Durch Destillation von Benzoylchlorid mit Schwefelblei. Gelbes Oel, zu einer weichen kristallinischen Masse erstarrend, von eigenthümlich unangenehmen Geruch. Durch kochendes Wasser wird es nicht bemerklich verändert, mit Kalilauge verwandelt es sich langsam in Schwefelkalium und Benzoesäure. Entzündlich mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Entwickelung von schwefeliger Säure verbrennend. Löslich ohne Veränderung in Alkohol und Aether.

### *Benzoylcyanid.* Formel: $Bz\,Cy_2$.

*Cyanbenzoyl.* Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Durch Destillation des Chlorbenzoyls mit Cyanquecksilber. *Eigenschaften:* Gelbes Oel, welches durch Rectification farblos wird, von starkem, zimmtähnlichen, die Augen heftig reizenden Geruch und beifsendem, süfslichen, hintennach blausäureartigen Geschmack, leicht entzündlich.

### *Benzamid.* Formel: $Bz + N_2H_4$.

Entdeckt von *W.* und *J. L.* Bildet sich, wenn eine der vorher beschriebenen Verbindungen des Benzoyls mit Haloiden mit trocknem Ammoniakgas zusammengebracht wird; ist ferner ein Zersetzungsprodukt der Hippursäure mit Bleihyperoxid. *Darstellung:* Hippursäure wird mit Bleihyperoxid gekocht; es entwickelt sich hierbei Kohlensäure und es entsteht hippursaures Bleioxid und Benzamid, welche letzteren gelöst bleiben; man setzt der heifsen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure hinzu, wobei aller Ueberschufs an letzterer vermieden werden mufs, und kocht unter neuem Zusatz von Bleihyperoxid; dies Verfahren wiederholt man so lange, bis alle Hippursäure die Verwandlung erlitten hat. Aus der zuletzt bleifreien Flüssigkeit kristallisirt beim Abdampfen das Benzamid (*Fehling*). Oder man sättigt Benzoylchlorid mit trocknem Ammoniakgas, zerreibt die entstandene weifse feste Masse (ein Gemenge von Salmiak mit Benzamid) zu feinem Pulver, entfernt den Salmiak durch Auswaschen mit kaltem Wasser, löst den Rückstand in kochendem Wasser, wo nach dem Erkalten Benzamid kristallisirt.

*Eigenschaften.* Gerade rhombische Prismen, oder vierseitige perlmutterglänzende Blättchen; eine concentrirte Lösung erstarrt bei langsamem Erkalten zu einer weichen, aus feinen Kristallen bestehenden Masse, die sich nach einiger Zeit in ziemlich grofse Blättchen verwandelt; sie sind farblos, durchsichtig, schmelzen bei 115° zu einer farblosen Flüssigkeit; verflüchtigt sich in höherer Temperatur in brennbaren Dämpfen und läfst sich destilliren, wird von kaltem Wasser wenig, von kochendem leicht gelöst ohne Zersetzung, ist in Alkohol und Aether löslich. Alkalien und Säuren zerlegen bei Gegenwart von Wasser das Benzamid unter Bildung von Ammoniäk und Benzoesäure. Mit wasserfreiem Baryt schwach erwärmt wirken beide sehr heftig auf einander; unter Wärmeentwickelung entsteht eine feste zusammengebackene Masse, welche benzoesauren Baryt enthält, es entwickelt sich Ammoniak und es destillirt ein farbloser, ölartiger Körper über, der zum gröfsten Theil aus Benzol besteht.

*Erklärung.* Die Hippursäure enthält die Elemente von Fumarsäure oder Equisetsäure und Benzamid, die organische Säure zerfällt beim Kochen mit Bleihyperoxid in Kohlensäure und Wasser, während das Benza-

mid frei wird. Benzoylchlorid zerlegt sich mit Ammoniak in Benzamid und freie Salzsäure, die sich mit dem überschüssigen Ammoniak zu Salmiak vereinigt. 1 At. Benzoylchlorid $C_{14}H_{10}O_2 + Cl_2$ zerlegt sich mit 1 Aeq. Ammoniak $N_2H_6$ in Salzsäure $Cl_2H_2$ und Amid $N_2H_4$, das mit Benzoyl sich vereinigt.

## *Weitere Verbindungen des Benzoylwasserstoffs.*

### *Mandelsäure.*

*Ameisensaurer Benzoylwasserstoff.* Entdeckt von *Winkler.* Formel $C_2H_2O_3 + C_{14}H_{12}O_2 + aq = 1$ At. wasserfreie Ameisensäure und 1 At. Benzoylwasserstoff. *Darstellung:* Blausäurehaltiger Benzoylwasserstoff (gewöhnliches Bittermandelöl) wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure bei gelinder Wärme abgedampft. Der Rückstand, welcher aus Mandelsäure und Salmiak besteht, wird mit Aether übergossen, der die Mandelsäure auflöst; durch Verdampfung des Aethers erhält man sie kristallisirt, ist sie gefärbt, so reinigt man sie mit thierischer Kohle.

*Eigenschaften.* Weifses, undeutlich kristallisirtes, körniges Pulver oder schuppig kristallinische Masse, von stark saurem Geschmack und schwachem Mandelgeruch, schmilzt unter Wasserverlust zu einer ölartigen Flüssigkeit, die sich in höherer Temperatur unter Verbreitung eines angenehmen, der Blüthe des Weifsdorns ähnlichen, Geruchs sich zersetzt unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Sie ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether; zerlegt, damit erwärmt, die essigsauren, kohlensauren und benzoesauren Salze; ihre wässerige Auflösung zerlegt sich beim Erhitzen mit Braunstein in Kohlensäure und Benzoylwasserstoff, was überdestillirt; dasselbe geschieht bei Einwirkung von Salpetersäure und Chlor.

*Erklärung.* Bei Gegenwart von starken Mineralsäuren zerfällt die Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure, die sich im Entstehungsmoment mit Benzoylwasserstoff zu Mandelsäure verbindet; durch oxidirende Materien, Braunstein, Salpetersäure, wird durch Hinzutreten von 2 Atomen Sauerstoff die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser verwandelt, wodurch Benzoylwasserstoff frei wird.

### *Mandelsäure und Metalloxide.*

Die Metalloxide verbinden sich leicht mit der Mandelsäure zu gleichen Atomgewichten zu den mandelsauren Salzen. Das Kali- und Natronsalz sind leicht löslich, schwer kristallisirbar. Mandelsaurer Baryt kristallisirt in kleinen, harten, durchsichtigen Prismen. Das Silbersalz erhält man durch Vermischen von mandelsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxid in Gestalt einer schweren, körnig kristallinischen, weifsen, in heifsem Wasser löslichen und daraus in feinen Blättchen kristallisirenden, wasserfreien Verbindung.

### *Benzoesaurer Benzoylwasserstoff.*

Entdeckt von *Robiquet* und *Boutron Charlard.* Formel $C_{42}H_{36}O_8 =$ 1 Atom Benzoesäurehydrat $C_{14}H_{12}O_4$ und 2 Atome Benzoylwasserstoff $C_{28}H_{24}O_4$. Entsteht bei Berührung von feuchtem Chlorgas mit Bittermandel- und Kirschlorbeeröl, auch beim Zusammenbringen des letzteren mit $1/5$ rauchender Schwefelsäure (*Laurent*).

*Darstellung.* Man sättigt gewöhnliches blausäurehaltiges Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas und läfst die Mischung ruhig stehen, wo sie nach einiger Zeit sich in einen ziemlich festen kristallinischen Brei verwandelt, den man kalt mit Aether auswäscht.

*Eigenschaften.* Blendend weifses kristallinisches Pulver, oder kurze, dünne, durchsichtige, sehr glänzende, vierseitige Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in geringer Menge in kaltem Aether, löst sich leicht in Alkohol, der mit Kalihydrat gesättigt ist, zu einer *farblosen* Flüssigkeit, aus welcher nach einiger Zeit benzoesaures Kali kristallisirt;

dieser Körper schmilzt in der Wärme, ist in höherer Temperatur flüchtig ohne Zersetzung.

*Erklärung.* Feuchtes Chlorgas verwandelt in Berührung mit Benzoylwasserstoff einen Theil davon in Benzoesäurehydrat, das sich im Entstehungsmoment mit Benzoylwasserstoff vereinigt.

## *Hippursäure.*

Entdeckt von *J. L.* — *Harnbenzoesäure.* Benzamidverbindung mit einer organischen Säure $C_{14} H_{14} O_2 N_2 + C_4 H_2 O_3$ (Fumarsäure? Equisetsäure? oder von Benzoylwasserstoff $C_{14} H_{12} O_2$, Blausäure $C_2 N_2 H_2$ und Ameisensäure $C_2 H_2 O_3$ ?) Formel der kristallisirten Säure $N_2 C_{18} H_{16} O_5 + aq.$ *Vorkommen:* — in dem Urin der grasfressenden Thiere.

*Darstellung.* Frischer Urin von Pferden oder Kühen wird bei gelinder Wärme, die niemals zum Kochen gehen darf, concentrirt, sodann mit Salzsäure, bis saure Reaction bemerkbar ist, versetzt und der Ruhe überlassen, wo unreine gefärbte Hippursäure kristallisirt. Man reinigt sie entweder durch Behandlung mit Thierkohle, wobei man viel verliert, indem sie aus der Kohle nur schwierig mit heifsem Wasser ausziehbar ist, oder indem man durch eine kochendheifse Lösung der unreinen Säure Chlorgas leitet, oder mit etwas Salzsäure vermischt und eine Auflösung von Bleichkalk zusetzt, bis zum Verschwinden des Geruchs und der Farbe.

*Eigenschaften.* Lange, durchsichtige oder milchweifse, vierseitige, mit zwei Flächen zugeschärfte Prismen, von schwach bitterlichem Geschmack; röthen stark Lackmus; sie schmelzen in der Wärme ohne Gewichtsverlust zu einem ölähnlichen Liquidum, beim Erkalten kristallinisch erstarrend, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein; es destillirt Benzoesäure und benzoesaures Ammoniak in öligen rothen Tropfen von starkem angenehmen Geruch nach Tonkabohnen über, welche bald fest und kristallinisch werden; der Geruch rührt von einem ölartigen Produkte her; zuletzt entwickelt sich Blausäure und es bleibt eine poröse Kohle. Löst sich in 400 kaltem Wasser, in heifsem sehr leicht; löslich in Alkohol und in geringer Menge in Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme ohne Farbe, in höherer Temperatur schwärzt sich die Säure, es sublimirt Benzoesäure unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure verwandelt sie leicht und schnell in Benzoesäure. In Salzsäure ohne Zersetzung löslich. Mit Braunstein und Schwefelsäure gelinde erwärmt zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Benzoesäure, mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht in Benzamid und Kohlensäure.

(Wenn der Harn längere Zeit sich selbst überlassen bleibt oder kochend abgedampft wird, so erhält man daraus keine Spur Hippursäure, sondern lediglich Benzoesäure.)

*Erklärung.* Die Hippursäure ist in dem Harn in Verbindung mit einer Salzbasis, Natron oder Ammoniak, vorhanden, aus welcher sie durch starke Mineralsäuren abgeschieden wird.

## *Hippursäure und Metalloxide.*

Mit den Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Hippursäure zu löslichen kristallisirbaren Salzen. Die Verbindungen dieser Säure mit den schweren Metalloxiden, bis auf hippursaures Eisenoxid, sind schwerlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich und daraus kristallisirbar. Das hippursaure Eisenoxid besitzt die Farbe und Beschaffenheit des benzoesauren. Das Silbersalz ist wasserfrei. Alle hippursauren Salze werden durch Säuren zersetzt unter Abscheidung der Hippursäure; mit Kalk- oder Kalihydrat im Ueberschufs geschmolzen entwickeln sie Ammoniak und eine ölige Flüssigkeit (Benzol).

## *Zersetzungsprodukte der Benzoylverbindungen.*

### *Benzoeunterschwefelsäure.*

*Synon. Benzoeschwefelsäure.* Zweibasische Säure. Entdeckt von *Mitscherlich.* Formel $C_{14} H_8 O_3 + S_2 O_5 + 2aq$.

*Darstellung.* Man versetzt eine Auflösung von saurem benzoeunterschwefelsaurem Baryt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Ausfällung des Baryts, filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und dampft sie über freiem Feuer, zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ab, wo sie kristallisirt.

*Bildung.* 2 At. Schwefelsäure zerlegen sich mit 1 At. Benzoesäure in Wasser und in Benzoeunterschwefelsäure.

*Eigenschaften.* Kristallinische farblose Masse, zerfliefslich in feuchter Luft, von stark saurem Geschmack, verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von 150°, in höherer tritt Zersetzung ein, wird weder durch Kochen mit Salzsäure noch durch Salpetersäure zersetzt, mit Auflösungen von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium vermischt scheidet sich saurer benzoeunterschwefelsaurer Baryt ab.

### *Benzoeunterschwefelsäure und Metalloxide.*

Die Benzoeunterschwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, die sogenannten neutralen enthalten 2 Aeq. Metalloxid, die sauren, bei 100° getrocknet, 1 Aeq. Metalloxid und 1 Aeq. Wasser. Alle Salze dieser Säure hinterlassen nach dem Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat ein Gemenge von schwefligsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali.

*Benzoeunterschwefelsaurer Baryt, saurer. Darstellung:* Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in eine trockne Vorlage, worin kristallisirte Benzoesäure enthalten ist, und umgiebt sie mit kaltem Wasser. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit der Benzoesäure zu einer durchscheinenden terpentinähnlichen Masse, die man mit Wasser vermischt, sobald die kristallinische Beschaffenheit der Benzoesäure verschwunden ist. Die saure Flüssigkeit, nachdem sich in der Ruhe die überschüssig vorhandene Benzoesäure abgesetzt hat, neutralisirt man mit kohlensaurem Baryt, dampft ab und vermischt die Flüssigkeit mit Salzsäure, wo nach dem Erkalten saurer benzoeunterschwefelsaurer Baryt herauskristallisirt. Man erhält dieses Salz völlig farblos durch Thierkohle und durch wiederholte neue Kristallisation frei von Salzsäure. — *Eigenschaften:* Schiefe rhombische, farblose, durchsichtige Säulen, meistens Zwillingskristalle, in 20 Th. kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser, enthält 3 Atome (9,6 p. c.) Kristallwasser, was bei 100° weggeht.

*Neutralen benzoeunterschwefelsauren Baryt* erhält man durch Kochen einer Auflösung des sauren Salzes mit kohlensaurem Baryt; es ist leichter löslich als das saure Salz, schwer in regelmäfsiger Form zu erhalten, verträgt eine Temperatur von 350° ohne Zersetzung.

*Benzoeunterschwefelsaures Bleioxid, neutrales.* Durch Vermischen einer kochenden verdünnten Auflösung von neutralem Barytsalz mit essigsaurem Bleioxid kristallisirt dieses Salz nach dem Erkalten in feinen, weissen, seidenglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln, sehr schwerlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, enthält 2 At. Kristallwasser.

### *Brombenzoesäure.*

Zweibasische Säure, entdeckt von *Peligot.* Formel der kristallisirten Säure $C_{28} H_{18} Br_2 O_8 + 2aq$.

*Darstellung.* In ein verschliefsbares Gefäfs bringt man trocknes benzoesaures Silberoxid und gleichzeitig Brom, was in einer offenen Röhre eingeschlossen ist. Man verschliefst diese Vorrichtung und überläfst sie sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Das durch Verdampfen gebildete

Bromgas wird von dem Silbersalz unter Zersetzung absorbirt; sobald röthliche Dämpfe bemerkbar sind, ist die Wirkung beendigt. Man behandelt die Masse mit Aether, welcher die Brombenzoesäure unter Zurücklassung von Bromsilber auflöst. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich die Brombenzoesäure in Gestalt einer braunen, öligen Materie ab, die nach einiger Zeit fest und kristallinisch wird, sie enthält meistens etwas Benzoesäure und einen beigemischten öligen Körper, durch den sie gefärbt ist. Man verbindet sie zu weiterer Reinigung mit Kali, entfärbt die Auflösung mit thierischer Kohle, und zersetzt das Kalisalz durch Salpetersäure, wo sich reine Brombenzoesäure abscheidet.

*Eigenschaften.* Farblose kristallinische Masse, bei 100° schmelzbar, sublimirt bei 250° unter Zurücklassung von Kohle, schwerlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Holzgeist löslich, entzündlich, mit rufsender am Saume grüngefärbter Flamme verbrennend. Die Auflösungen der Säure schlagen aus salpetersaurem Silberoxid kein Bromsilber nieder.

*Erklärung.* Wenn Bromdämpfe auf benzoesaures Silberoxid wirken, so wird das Oxid und die Säure zerlegt. Von 2 Atomen Silberoxid treten 2 Atome Sauerstoff an die Elemente der Säure, es entsteht Bromsilber. 1 Aeq. Wasserstoff von 2 Atomen Benzoesäure verbindet sich ferner mit 1 Aeq. Brom und wird als Bromwasserstoffsäure abgeschieden; an die Stelle dieses Aeq. Wasserstoff tritt 1 Aeq. Brom.

$$(C_{28} H_{18} H_2 O_8 + 2Ag) + 6Br = (C_{28} H_{18} Br_2 O_8 + 2Br_2 Ag)$$

Die gebildete wasserfreie Brombenzoesäure verbindet sich, wenn sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure abgeschieden wird, mit 2 At. Wasser.

### *Brombenzoesäure und Metalloxide.*

Die Brombenzoesäure bildet mit den Alkalien, mit den alkalischen Erden, mit dem Zink, Kobalt, Nickel, Quecksilber und Silberoxid lösliche zum Theil kristallisirbare Salze; das Blei, Kupfer und Quecksilberoxidulsalz sind schwerlöslich; brombenzoesaures Eisenoxid ist unlöslich und hat das Ansehen und die Eigenschaften des benzoesauren Eisenoxids.

## *Benzol. (Benzin.)*

Formel: CH. Wahrscheinliches Atomgewicht: $C_{12} H_{12}$.

Von *Faraday* zuerst als Zersetzungsprodukt der Destillation organischer Materien entdeckt, später als Hauptprodukt der Zersetzung der kristallisirten Benzoesäure mit Kalkhydrat in hoher Temperatur von *Mitscherlich* nachgewiesen.

*Darstellung.* 1 Th. kristallisirte Benzoesäure wird mit 3 Th. Kalkhydrat aufs innigste gemischt der Destillation unterworfen. Der erhaltene ölige Körper wird durch neue Destillation mit Wasser oder über Kalkhydrat und gebrannten Kalk rein erhalten.

*Eigenschaften.* Farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherartigem, angenehmem Geruch, siedet bei 86°, spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist 0,85, in Gasform 2,738 bei 15°, erstarrt bei 0° zu einer kristallinischen Masse, bei 7° wieder flüssig werdend, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, wird durch Hydrate von Säuren nicht verändert; Kalium behält, darin aufbewahrt, seinen Glanz. Seinem spec. Gewicht im Gaszustande nach enthält es in einem Vol. 3 Vol. Wasstoffgas und 3 Vol. Kohlenstoffgas.

*Erklärung.* Wenn man von 1 At. kristallisirter Benzoesäure die Elemente von 2 At. Kohlensäure hinwegnimmt, so bleibt Benzol $C_{14} H_{12} O_4 - C_2 O_4 = C_{12} H_{12}$. (S. 670.)

## Zersetzungsprodukte des Benzols.

*Sulfobenzid.* Entdeckt von *Mitscherlich.* Formel $C_{12} H_{10} SO_2$. *Darstellung:* Benzol wird mit wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht, mit der es sich zu einer zähen Flüssigkeit vereinigt, ohne dafs man besondere Zeichen einer Zersetzung wahrnimmt. In wenig Wasser löst sich die Verbindung auf, bei Zusatz von mehr Wasser schlägt sich Sulfobenzid nieder, was man durch Auflösung in Aether und freiwilliges Abdampfen kristallisirt erhält. *Eigenschaften:* Farbloser und geruchloser, völlig indifferenter Körper, schmilzt bei 100°, kömmt bei höherer Temperatur ins Sieden und sublimirt ohne Zersetzung. *Erklärung:* Bei der Bildung des Sulfobenzids zerlegt sich 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. Benzol in 1 At. Wasser und Sulfobenzid.

*Sulfobenzidunterschwefelsäure.* Entdeckt von *Mitscherlich.* Formel in den Salzen $C_{12} H_{10} S_2 O_5$. Diese Säure ist in der Flüssigkeit enthalten, aus der sich in dem vorhergehenden Sulfobenzid abgeschieden hat; sie entsteht bei Auflösung des Sulfobenzids in Schwefelsäurehydrat und beim Zusammenbringen von rauchender Nordhäuser Schwefelsäure mit Benzol. *Darstellung:* Aus dem sulfobenzidunterschwefelsauren Kupferoxid mit Schwefelwasserstoff. *Eigenschaften:* Sehr saure Flüssigkeit, beim Abdampfen bis zur Syrupconsistenz kristallisirend, verträgt 200° ohne Zersetzung. *Erklärung:* Läfst sich als eine Verbindung von Sulfobenzid mit Schwefelsäurehydrat betrachten, was ihre Bildung erklärt.

*Sulfobenzidunterschwefelsaurer Baryt.* *Darstellung:* Man setzt zu rauchender Schwefelsäure soviel Benzol als davon aufgelöst wird, wobei man abkühlt, vermischt die erhaltene Auflösung mit Wasser, filtrirt, um das niederfallende Sulfobenzid zu entfernen, und sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt. Durch eine neue Filtration trennt man den gebildeten schwefelsauren Baryt, und erhält nun beim Abdampfen sulfobenzidunterschwefelsauren Baryt in undeutlich kristallinischen Krusten.

*Sulfobenzidunterschwefelsaures Kupferoxid.* Die so eben beschriebene Auflösung des Barytsalzes wird mit schwefelsaurem Kupferoxid genau zersetzt, wo man unlöslichen schwefelsauren Baryt und in der Auflösung sulfobenzidunterschwefelsaures Kupferoxid erhält, das nach dem Abdampfen und Abkühlen in regelmäfsigen und grofsen Kristallen anschiefst. Dieses Salz enthält Kristallwasser, was es bei 170° verliert; es kann auf 220° ohne Zersetzung erhitzt werden.

## Nitrobenzid.

Entdeckt von *Mitscherlich.* Formel: $C_{12} H_{10} N_2 O_4$. *Darstellung:* Man bringt in erwärmte rothe rauchende Salpetersäure so lange Benzol, als sich darin auflöst, setzt Wasser zu und läfst erkalten; es schlägt sich Nitrobenzid nieder. *Eigenschaften:* Bei 15° gelbe Flüssigkeit von intensiv süfsem Geschmack und zimmtähnlichem Geruch, siedet bei 213°, spec. Gewicht des flüssigen 1,209, des Gases 4,294. Kristallisirt bei +3° in Nadeln, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Löslich in verdünnten Säuren, daraus fällbar durch Wasser, wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, nicht durch Alkalien.

## Azobenzid.

Entdeckt von *Mitscherlich.* Formel: $C_{12} H_{10} N_2$. *Darstellung:* Man löst Nitrobenzid in Alkohol und erwärmt mit trocknem Kalihydrat; die erhaltene rothe Auflösung wird destillirt, wo zuerst Alkohol sodann Azobenzid übergeht, was in einer besondern Vorlage aufgefangen wird. *Eigenschaften:* Grofse rothe Kristalle, bei 65° schmelzbar, siedet bei 193°. Die Bildung dieses Körpers ist bis jetzt unerklärt.

### *Chlorbenzol.*

Von *Mitscherlich* und *Peligot* entdeckt. Formel: $C_2 H_2 Cl_2$ oder $C_{12} H_{12} Cl_{12}$. *Darstellung:* Benzol verwandelt sich in Chlorgas im Sonnenlicht in eine kristallinische Masse von Chlorbenzol. *Eigenschaften:* Farbloser, kristallisirbarer, bei 132° schmelzbarer Körper, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 288°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus letzterem leicht kristallisirbar.

### *Chlorbenzid.*

Entdeckt von *Mitscherlich.* Formel: $C_{12} H_6 Cl_6$. *Bildung:* Bei der Destillation des Chlorbenzols trennt sich davon die Hälfte Chlor und Wasserstoff. *Darstellung:* Man destillirt Chlorbenzol mit Kalkhydrat. *Eigenschaften:* Farblose, ölartige Flüssigkeit; siedet bei 210°, spec. Gew. des Gases 6,37, der Flüssigkeit bei 7° = 1,457.

Mit Brom bildet das Benzol ähnliche Verbindungen.

### *Benzon.*

Von *Peligot* und *Mitscherlich* entdeckt. *Synonyme:* Carbobenzid von *Mitscherlich.* Formel: $C_{13} H_{10} O$. Entsteht bei Destillation des benzoesauren Kalks. (S. 670.) *Darstellung:* Das Produkt der Destillation von benzoesaurem Kalk wird zuerst im Wasserbade, später bis auf 200° erwärmt, solange noch Benzol übergeht, der Rückstand sodann der Destillation unterworfen. Das Destillat ist Benzon, was gewisse Quantitäten Naphthalin aufgelöst enthält; durch eine Erkältung auf — 20° C. scheidet sich letzteres ab, die darüber stehende Flüssigkeit betrachtet *Peligot* als reines Benzon. *Eigenschaften:* Farblose oder schwachgelbliche, dickflüssige, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser. Wird durch Schwefelsäure und Chlor zerlegt, nicht durch Salpetersäure oder Kalihydrat.

## *Zersetzungsprodukte des Benzoylwasserstoffs.*

### *Hydrobenzamid.*

Von *Laurent* entdeckt. Formel: $C_{42} H_{36} N_4$. *Darstellung:* Reinen Benzoylwasserstoff übergiefst man in einem verschliefsbaren Gefäfse mit dem 20fachen Vol. concentrirten Aetzammoniaks und erhält die Mischung einige Stunden lang bei einer Temperatur von 40 — 50°. Die gebildete weifse kristallinische Masse wird kalt mit Aether ausgewaschen, wo reines Hydrobenzamid zurückbleibt, was sich durch Auflösen in Alkohol und Verdampfen in gewöhnlicher Temperatur in regelmäfsigen Kristallen erhalten läfst. *Eigenschaften:* Regelmäfsige, farblose Octaeder oder rhombische Prismen, farb-, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 110°, brennbar mit rufsender Flamme; bei trockner Destillation wird es unter Zurücklassung von Kohle zerlegt; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in geringerer Menge in Aether. Die weingeistige Auflösung wird beim Kochen zerlegt in Ammoniak und Bittermandelöl. Mit Salzsäure gelinde erwärmt, zerfällt es leicht und schnell in Benzoylwasserstoff und Salmiak. Kalihydrat zeigt kaum eine Einwirkung; verändert sich beim Aufbewahren. *Bildung:* 3 At. Benzoylwasserstoff zerlegen sich mit 2 Aeq. Ammoniak in Hydrobenzamid und Wasser $3(C_{14} H_{12} O_2) + N_4 H_{12} = 6H_2O$ und $C_{42} H_{36} N_4$.

Wenn zur Darstellung des Hydrobenzamids rohes Bittermandelöl anstatt des reinen Benzoylwasserstoffs genommen wird, so erhält man eine gelbliche, harzähnliche Masse, welche ein Gemenge von *Hydrobenzamid, Benzhydramid, Azobenzoyl* und *Nitrobenzoyl* ist. (*Laurent;* Ann. de chim. et de phys. LXVI. p. 180.)

*Benzhydramid.* Besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrobenzamid. *Darstellung:* Man kocht die erwähnte harzähnliche Masse mit Aether, wo sich Hydrobenzamid und Benzhydramid löst; das erstere zerlegt sich bei fortgesetztem Sieden in Ammoniak uhd Benzoylwasserstoff,

das letztere kristallisirt beim Erkalten der Auflösung gemengt mit Azobenzoyl. Man scheidet beide durch Behandlung mit kochendem Alkohol, welcher Azobenzoyl zurückläfst, und reinigt das Benzhydramid durch neue Kristallisationen in Alkohol. *Eigenschaften:* Kristallisirt in rechtwinklichen oder sechsseitigen Säulen, schmilzt beim Erhitzen zu einer durchsichtigen, nach dem Erkalten nicht kristallinischen Masse, bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle zersetzbar. Wird durch kochende Salzsäure nicht verändert. Die Krystalle des Benzhydramids sind mehrentheils mit andern gemischt, deren Form und Verhalten auf einen von demselben verschiedenen Körper hinweisen.

*Azobenzoyl.* $C_{42} H_{30} N_4$. Der Rückstand von der Darstellung des Benzhydramids enthält Azobenzoyl und Nitrobenzoyl; man behandelt ihn mit dem 100fachen Gewichte kochenden Alkohols, aus welchem das erstere nach dem Erkalten kristallisirt. *Eigenschaften:* Feines, weifses, kristallinisches, durch die Wärme unter Zurücklassung von Kohle zersetzbares Pulver. Kann seiner Zusammensetzung nach aus Benzoyl entstanden seyn, von welchem sich 3 Atome mit 4 At. Ammoniak in Wasser und Azobenzoyl zerlegt haben; $C_{42} H_{30} O_6 + N_4 H_{12} = C_{42} H_{30} N_4 + H_{12} O_6$.

*Nitrobenzoyl.* $C_{14} H_{10} N_2$. *Darstellung:* Der in kochendem Alkohol unlösliche Rückstand von der Darstellung des Azobenzoyls ist Nitrobenzoyl (Azotide benzoilique). *Eigenschaften:* Geschmackloses, weifses, kristallinisches, in Weingeist sehr schwerlösliches Pulver, wird durch eine hohe Temperatur zerstört. Wird durch Alkalien in einen andern kristallinischen Körper zersetzt.

### *Benzimid.*

Entdeckt von *Laurent.* Formel: $C_{28} H_{22} O_4 N_2$. Bestandtheil des rohen Bittermandelöls. *Eigenschaften:* Weifse, geruchlose, flockige, ungemein leichte, perlmutterartig glänzende Nadeln und Lamellen, unlöslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, etwas mehr in Holzgeist; schmilzt und erstarrt bei 167° C., leicht entzündlich, brennt mit rother, rufsender Flamme, löslich und zersetzbar durch Salpetersäure, Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure; die letztere wird dadurch dunkelindigblau, bei Gegenwart von Feuchtigkeit smaragdgrün, gefärbt. Nach *Laurent* zerfällt es mit Säuren in Ammoniak und Benzoesäure, doch sind seine Versuche, aus Mangel an Materie, als nicht entscheidend über die Natur derselben zu betrachten. Ueber die Art seiner Bildung weifs man nichts, der Formel nach kann es angesehen werden als wasserfreies saures benzoesaures Ammoniak, welches 2 At. Wasser verloren hat.

## *Isomere Verbindungen des Benzoyls.*

### *Benzoin.*

Entdeckt von *Robiquet* und *Boutron Charlard.* Empirische Formel: $C_{14} H_{12} O_2$. Entsteht bei Berührung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Alkalien, nicht mit reinem Benzoylwasserstoff. *Darstellung:* Der Rückstand von der Destillation des rohen Bittermandelöls mit Kalk und Eisenchlorür ist ein Gemenge von Benzoin mit Kalk und Eisenoxidulhydrat; man behandelt ihn mit Salzsäure, welche Eisen und Kalk auflöst, und reinigt das zurückbleibende Benzoin durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle. Rohes Bittermandelöl wird in der Wärme in Kalk- oder Barytwasser vollkommen gelöst und diese Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche mehrere Stunden lang in siedendes Wasser gestellt, wo sie sich mit feinen, Schneeflocken ähnlichen, Kristallen anfüllt, die man durch Auflösen in Alkohol nach dem Abkühlen rein erhält.

*Eigenschaften.* Klare, farblose, stark glänzende, geruch- und geschmacklose Prismen, bei 120° schmelzbar, in höherer Temperatur ohne Veränderung destillirbar, leicht entzündlich, mit rufsender Flamme brennend, unlöslich in kaltem, wenig in kochendem Wasser, löst sich in ko-

chendem Alkohol leichter als in kaltem. Löslich in Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe, in der Hitze braun, grün, zuletzt schwarz werdend unter Entwickelung von schwefliger Säure, in wässerigen Alkalien nicht löslich; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht benzoesaures Alkali unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Von einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol wird es mit violettblauer Farbe gelöst, beim Kochen in Benzilsäure übergehend; wird beim Durchtreiben seines Dampfes durch eine glühende Glasröhre in einen öligen Körper verwandelt vom Geruch des Bittermandelöls, der an der Luft sich in Benzoesäure verwandelt (Benzoylwasserstoff), wird durch Brom zersetzt, Chlorgas entzieht ihm beim Schmelzen Wasserstoff, wodurch es in Benzil übergeht.

*Erklärung.* Die Rolle, welche die Blausäure bei der Bildung des Benzoins durch die Einwirkung der Alkalien auf Benzoylwasserstoff spielt, ist bis jetzt noch dunkel; es ist Thatsache, dafs es aus reinem Benzoylwasserstoff nicht hervorgebracht werden kann, dafs es aber nach wenigen Stunden entsteht, wenn zu einer heifs erhaltenen Auflösung von Benzoylwasserstoff in Barytwasser sehr wenig Blausäure zugesetzt wird. Nach der Abscheidung des Benzoins findet sich in der Flüssigkeit Ammoniak und Benzoesäure, aber nur Spuren von Mandelsäure.

*Hydrobenzoinamid. Benzoinamid.* Besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrobenzamid. *Darstellung:* Man erwärmt *Benzoin* gelinde mit wässerigem Ammoniak. *Eigenschaften:* Weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, destillirbar ohne Zersetzung.

## *Benzil.*

*Synon.* Benzoyl von *Laurent;* von demselben zuerst erhalten. Empirische Formel: $C_{14} H_{10} O_2$. *Darstellung:* Man leitet über geschmolzenes Benzoin solange Chlorgas, als man noch ein Entweichen von Chlorwasserstoffsäure bemerkt. Die rückbleibende nach dem Erkalten kristallinische Masse wird in heifsem Alkohol gelöst, aus dem sich nach dem Erkalten reines Benzil absetzt. Der Rückstand von der Destillation des rohen Bittermandelöls mit Kalk und Eisenchlorür besteht zuweilen aus einem Gemenge von Benzil mit Benzoin, sie lassen sich leicht durch Kristallisation von einander trennen.

*Eigenschaften.* Grofse schwefelgelbe, durchscheinende, regelmäfsige sechsseitige Säulen, dem rhomboidalen Systeme angehörend, farblos, geruch- und geschmacklos, schmelzbar bei 90—92°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von der Härte des Zuckers, zwischen den Zähnen knirschend, unzersetzt destillirbar, an der Luft erhitzt entzündlich, mit rother rufsender Flamme verbrennend, löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus wieder fällbar durch Wasser, unlöslich und unzersetzbar beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, löslich unter Zersetzung in einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat mit violettblauer Farbe und in Benzilsäure übergehend.

## *Benzilsäure.*

Entdeckt von *J. L.* Formel: $C_{28} H_{22} O_5 + aq$. *Darstellung:* Man kocht Benzoin oder Benzil mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, worin es sich leicht mit violetter Farbe löst, die beim Kochen wieder verschwindet, setzt von Zeit zu Zeit neue Mengen der frischen Kalilösung zu, und zwar so lange als bei jedem Zusatz sich die Flüssigkeit noch blau färbt, neutralisirt alsdann vorsichtig mit Salzsäure, wo sich etwas harzartige Materie abscheidet, die man von der kochend heifsen Flüssigkeit abfiltrirt; man setzt dem Filtrat einen Ueberschufs von Salzsäure zu und läfst erkalten, wo Benzilsäure kristallisirt.

*Eigenschaften.* Durchsichtige, farblose, glänzende, rhomboedrische Kristalle, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, beim Erkalten der Auflösung der harzhaltigen Säure wird die Flüssigkeit vor der Kristallbildung trübe milchähnlich, schmelzbar bei 120°, nicht flüchtig, in

höherer Temperatur sublimirt Benzoesäure, es entwickelt sich ein veilchenblau gefärbter Dampf und es bleibt Kohle zurück. Kalt mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung färbt sich diese lebhaft carminroth.

Ausser dem Silbersalze, was man in Gestalt eines weifsen kristallinischen, im Wasser unlöslichen, Niederschlags erhält, sind keine Verbindungen dieser Säure bekannt; in diesem Salz ist das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent Silberoxid ersetzt.

*Erklärung.* Wenn man zu 2 At. Benzil die Elemente von 2 At. Wasser hinzurechnet, so hat man die Zusammensetzung der Benzilsäure, in welcher letzteren 1 At. Wasser als Hydratwasser zu betrachten ist, indem es durch Metalloxide vertreten werden kann. Die Menge der erwähnten harzartigen Materie, die sich gleichzeitig mit dieser Säure bildet, ist gering und steht wahrscheinlich damit in keiner Beziehung. An der Bildung der Benzilsäure aus Benzoin scheint der Sauerstoff der Luft wesentlichen Antheil zu haben, doch sind alle diese Vorgänge noch nicht gehörig erforscht.

*Azobenzoid.* $C_{42} H_{33} N_5$? Bittermandelöl, was durch Dampf-Destillation aus bittern Mandeln per descensum dargestellt war, gab mit Ammoniak zusammengestellt einen braunen, zähen Körper, der durch Alkohol und Aether von allem Löslichen befreit, Azobenzoid zurückliefs. Weifser, pulverförmiger, nicht kristallinischer Körper; zerlegbar durch Hitze (*Laurent*).

## *In die Benzoylreihe gehörende Verbindungen.*

### *Amygdalin.*

Von *Robiquet* und *Boutron Charlard* entdeckt. Formel im wasserfreien Zustande $C_{40} H_{54} N_2 O_{22}$. Bestandtheil der bittern Mandeln nnd der Beeren des Kirschlorbeers (*Winkler*). *Darstellung:* Bittre Mandeln werden feingepulvert und zur Entfernung des fetten Oels zwischen heifsen Eisenplatten ausgeprefst. Die rückständige Kleie kocht man wiederholt mit Weingeist von 93 — 94 p. c. aus, destillirt von den erhaltenen Abkochungen den Weingeist, am besten im Wasserbade, ab, verdünnt den syrupartigen Rückstand mit Wasser, setzt etwas Hefe hinzu und überläfst ihn an einem warmen Orte sich selbst. Nach dem Aufhören der bald eintretenden Gährung filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie im Wasserbade zur Syrupconsistenz ab und mischt sie mit Alkohol von 94 p. c. Alles Amygdalin schlägt sich beinahe vollständig in Gestalt eines weifsen kristallinischen Pulvers nieder. Man prefst es aus und reinigt es durch neue Kristallisationen aus Alkohol.

*Eigenschaften.* Aus Alkohol kristallisirt stellt das Amygdalin seidenglänzende Schuppen oder kurze Nadeln dar, geruchlos, von schwach bittermandelartigem Geschmack, einer höheren Temperatur ausgesetzt zerlegt es sich unter Aufblähen mit einem Geruch nach Weifsdornblüthe und hinterläfst eine voluminöse Kohle; kaum löslich bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreiem Alkohol, in kochendem leichter; die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle enthalten Alkohol, den es an der Luft verliert. In Wasser löst es sich leicht und in grofser Menge, eine bei 40° gesättigte Auflösung giebt beim Erkalten grofse, seidenartig glänzende, durchsichtige Prismen, welche 6 Atome (10,57 p. c.) Wasser enthalten, wovon sie über concentrirter Schwefelsäure 2 Atome (3,52 p. c.) verlieren. In trocknem Chlorgas bleibt es unverändert, in feuchtem wird es zersetzt, indem es aufschwillt und ein weifses, nicht in Wasser und Alkohol lösliches Pulver hinterläfst, was nicht untersucht ist. Bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, oder mit Braunstein und Schwefelsäure, zerfällt es in Ammoniak, Benzoylwasserstoff, Benzoesäure, Ameisensäure und Kohlensäure, welche letzteren bei der Destillation übergehen; mit ätzenden Alkalien wird es zerlegt in amygdalinsaure Salze und Ammoniak, mit übermangansaurem Kali zerfällt es in cyansaures und benzoesaures Kali.

*Erklärung.* Das Amygdalin ist in den bittern Mandeln fertig gebildet enthalten und wird durch Weingeist neben Zucker daraus aufgenommen; letzterer verhindert die Kristallisation des Amygdalins, welche Schwierigkeit durch Gährung hinweggeräumt wird. Man erhält 3 — 4 p. c. Amygdalin.

### *Amygdalinsäure.*

Von *W.* und *J. L.* entdeckt. Formel der wasserhaltigen: $C_{40}\,H_{52}\,O_{24}$ + aq. *Darstellung:* Man löst Amygdalin in Barytwasser und erhält die Auflösung so lange im Sieden, als noch Ammoniak entwickelt wird; man schlägt alsdann allen Baryt mit Schwefelsäure nieder und dampft im Wasserbade ab. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, nicht kristallinische Masse, von angenehm saurem Geschmack, zerfliefst an feuchter Luft, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird mit Salpetersäure oder mit Manganhyperoxid und Schwefelsäure erwärmt zerlegt, wobei Benzoylwasserstoff, Ameisensäure und Kohlensäure sich entwickeln. Bildet mit allen Basen lösliche Salze, mit Bleioxid ein basisches unlösliches Salz; sie sind sehr wenig untersucht. In dem trocknen amygdalinsauren Baryt ist das in obiger Formel angeführte Kristallwasser durch 1 At. Baryt ersetzt.

## Anhang zu den Benzoylverbindungen.

### *Blausäurehaltige Auflösung von Benzoylwasserstoff in Wasser. Bittermandelwasser.*

§. 68. *Darstellung.* Der Rückstand von 2 Pfund durch Auspressen zwischen heifsen Eisenplatten von allem fetten Oel befreiten bittern Mandeln wird in einem verschliefsbaren Destillirapparate mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nach zwölfstündiger Digestion der Destillation unterworfen. (Um das Anbrennen zu vermeiden geschieht diese am zweckmäfsigsten durch Dampfdestillation oder in einem Bade von Chlorcalcium.) Von dem Destillate werden zwei Pfund aufgefangen. (*Geiger.*)

§. 69. *Eigenschaften.* Weifslich trübe Flüssigkeit von starkem Geruch und Geschmack nach Blausäure und Bittermandelöl; meistens setzt sich daraus in der Ruhe eine gewisse Quantität Oel ab (blausäurehaltender Benzoylwasserstoff). Nach 24 Stunden wird sie klar und wird oft in lufthaltenden Flaschen wieder trübe. Enthält frisch bereitet in der Unze 1¹/₁₄ Gran wasserfreie Blausäure, dieser Gehalt vermindert sich sehr schnell mit der Dauer des Aufbewahrens. (Dieses Wasser besitzt die Eigenthümlichkeit, dafs sein Blausäuregehalt durch directen Zusatz von salpetersaurem Silberoxid nicht abscheidbar ist, sie erfolgt vollkommen, wenn das Wasser mit salpetersaurem Silberoxid und Ammoniak versetzt und das Ammoniak nach einiger Zeit mit Salpetersäure neutralisirt wird, wo sich Cyansilber niederschlägt. Eine Auflösung von reinem Benzoylwasserstoff, dem man Blausäure zusetzt, verhält sich auf dieselbe Weise. Mit Salzsäure vermischt abgedampft liefert dieses Wasser einen Rückstand von Salmiak und Mandelsäure.)

*Wird als Arzneimittel angewendet; ist giftig.*

### *Kirschlorbeerwasser.*

§. 70. *Darstellung.* 2 Theile frische Blätter von Prunus Lauro-cerasus L. werden mit Wasser der Destillation unterworfen und 3 Theile des Destillats aufgefangen. Verhält sich wie das Bittermandelwasser und dient zu demselben Gebrauche.

Die meisten Pharmacopoen schreiben zur Darstellung beider Wasser einen Zusatz von Weingeist zu, welcher vor der Destillation zwecklos und nachtheilig ist; dem dargestellten Wasser zugesetzt hindert der Weingeist hingegen das Trübwerden, giebt aber alsdann leicht Veranlassung zum Sauerwerden.

## *Bildung des Benzoylwasserstoffs aus bittern Mandeln.*

Das Weifse der süfsen sowie der bittern Mandeln besteht zum grofsen Theil aus einer Materie, welche in hohem Grade ausgezeichnet ist durch eine eigenthümliche Zersetzung, die sie bei Gegenwart von Wasser und Amygdalin selbst erleidet und auf Amygdalin hervorbringt. *W.* und *J. L.* bezeichneten diese Materie mit *Emulsin*. *Robiquet* hat diese Substanz isolirt und *Synaptase* genannt. Sie ist im Wasser löslich, wird durch Weingeist in weifsen Flocken gefällt, die sich wieder in Wasser lösen, wird weder durch Säuren noch durch essigsaures Bleioxid gefällt, wird bei 60° coagulirt wie Eiweifs, enthält Stickstoff und zerlegt sich mit Alkalien gekocht in Ammoniak und eine neue Säure. Löst man 10 Theile Amygdalin in 100 Theilen Wasser und setzt eine Emulsion von süfsen Mandeln oder eine Auflösung von 1 Th. Synaptase in 10 Wasser hinzu, so geht augenblicklich die erwähnte Veränderung vor sich, das Gemisch wird in reflectirtem Lichte schwach opalisirend ohne seine Klarheit zu verlieren; man bemerkt in der Mischung den Geruch nach Bittermandelöl, und bei der Destillation geht mit dem Wasserdampfe Blausäure und Benzoylwasserstoff über. Der Rückstand ist trübe von coagulirter Synaptase, er liefert abgedampft eine sehr süfse Flüssigkeit, welche kristallisirbaren Zucker enthält, nach der Zerstörung dieses Zuckers durch Gährung findet man im Rückstand eine nicht flüchtige Säure. Die Menge des Zuckers ist gröfser, als das Amygdalin seinen Bestandtheilen nach enthalten kann; an seiner Bildung scheinen die Elemente des Synaptas wesentlichen Antheil zu haben.

Die vollständige Zersetzung ist abhängig von der Menge des Wassers, worin Amygdalin und Synaptase gelöst sind; beträgt sie weniger, als der abgeschiedene Benzoylwasserstoff bedarf, um davon gelöst zu werden, so bleibt eine entsprechende Menge Amygdalin unzersetzt. Coagulirtes Synaptas hat keine bemerkbare Wirkung auf Amygdalin.

Diese Thatsachen erklären eine Reihe von Erscheinungen, die man schon lange kennt. In den frischen bittern Mandeln ist Synaptas neben Amygdalin und fettem Oel in einer Weise enthalten, dafs die beiden ersteren auf einander keine Wirkung ausüben können. Durch die Entfernung des Wassers beim Trocknen der Mandeln wird jeder Wirkung dieser Art eine Grenze gesetzt. Beim Pressen der zerriebenen Mandeln wird das fette Oel getrennt, und beim Behandeln der Kleie mit siedendem Weingeist löst sich das Amygdalin auf, während Synaptas coagulirt wird.

Wird die Bittermandelkleie mit Wasser befeuchtet, so geht augenblicklich die oben beschriebene Zersetzung vor sich; man bemerkt Geruch und Geschmack von Blausäure und Bittermandelöl; wird eine Emulsion mit wenig Wasser davon gemacht, so bleibt eine Portion Amygdalin unzersetzt; man kann es durch Zusatz von Weingeist von den darin unlöslichen Materien trennen und kristallisirt erhalten. Ist die Quantität Wasser hinreichend, so findet sich nach einiger Zeit kein freies Amygdalin mehr vor.

Läfst man die Bittermandelkleie in siedendes Wasser fallen, so wird das Synaptas in den Zustand versetzt, wo es aufhört zersetzend zu wirken, man erhält bei der Destillation keine Spur von Blausäure oder Bittermandelöl.

Bei der Destillation der Bittermandelkleie zum Behuf der Darstellung des Oels und der in der Arzneikunde gebräuchlichen destillirten Wasser mufs aus den angeführten Gründen die Bittermandelkleie mit etwa 20 Th. lauwarmen Wassers angerührt und dieses Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen bleiben.

100 Theile Amygdalin geben 47 Theile rohes Bittermandelöl, was 5,9 wasserfreie Blausäure enthält, und 17 Gran Amygdalin in einer Unze Mandelmilch von süfsen Mandeln gelöst, giebt eine Flüssigkeit, worin 1 Gran wasserfreie Blausäure enthalten ist; diese Mischung ist als Arzneimittel in Vorschlag gebracht worden. Da Benzoylwasserstoff und Blausäure vor allen andern Materien ausgezeichnet sind durch ihre Neigung in Berührung mit Wasser und Luft neue Verbindungen einzugehen, oder sich in neue Produkte zu zerlegen, so ist das destillirte Bittermandelwasser ein je nach der Dauer der Aufbewahrung höchst veränderliches Arzneimittel.

Die Blätter des Kirschlorbeers scheinen ebenfalls Amygdalin zu enthalten neben einem Körper, welcher bei der Destillation derselben mit Wasser auf eine ähnliche Weise darauf zersetzend einwirkt wie Synaptas, indem das destillirte Kirschlorbeerwasser die nämlichen Bestandtheile enthält wie das destillirte Bittermandelwasser.

Das Amygdalin enthält in 1 Atom die Elemente von 1 Aeq. Blausäure, 2 Aeq. Benzoylwasserstoff, 1 At. Zucker ($C_6 H_{10} O_5$), 2 Aeq. Ameisensäure und 7 Atome Wasser; die Amygdalinsäure die Elemente von 2 At. Benzoylwasserstoff, 1 At. Zucker, 3 Aeq. Ameisensäure und 6 At. Wasser. *Robiquet* machte neuerdings (Journal de pharm. 1838 S. 328) ein Verfahren bekannt, nach welchem man den eigenthümlichen Stoff aus den süfsen Mandeln, nämlich das Synaptas, dem die Eigenschaft angehört, das Amygdalin in Berührung mit Wasser zu zerlegen, auf folgende Weise gewinnt. Durch Pressen von allem fetten Oel möglichst befreite süfse Mandeln werden in ihrem doppelten Gewicht Wasser vertheilt und nach zweistündiger Maceration einem steigenden Druck in einer Presse unterworfen. Man filtrirt die erhaltene Flüssigkeit, setzt Essigsäure hinzu so lange sich ein dicker weifser Niederschlag, von sogenanntem vegetabilischem Eiweifs, bildet, vermischt sie sodann mit essigsaurem Bleioxid zur Abscheidung des Gummi's, und erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit, worin freie Essigsäure, essigsaures Bleioxid, Zucker und Synaptas allein enthalten sind; durch Schwefelwasserstoffgas entfernt man das Bleioxid und schlägt sodann durch Weingeist das Synaptase nieder, Zucker und freie Essigsäure bleiben aufgelöst. Man wäscht den Niederschlag mit Alkohol und trocknet ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Nach dem Trocknen stellt das Synaptas eine gelblichweifse, hornartige, harte, brüchige, undurchsichtige, poröse Masse dar, sehr löslich in kaltem Wasser, die wässerige Auflösung zerlegt sich sehr bald von selbst, sie wird trübe, es bildet sich darin ein weifser Niederschlag und sie nimmt einen Fäulnifsgeruch an. In der frischen Auflösung bewirkt Iodtinktur eine intensive rosenrothe Färbung, ohne Niederschlag. Die Zusammensetzung dieser Materie ist noch nicht ausgemittelt.

Wenn einer Emulsion von süfsen Mandeln mit Aether alles fette Oel entzogen wird, so erhält man eine klare dickliche Flüssigkeit, welche mit Alkohol vermischt, einen dicken weifsen Niederschlag fallen läfst, welcher zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet, es ist dies der Körper, welcher von *W.* und *J. L. Emulsin* genannt wurde, der aber, wie es nach der Darstellungsmethode von *Robiquet* scheint, vegetabilisches Eiweifs eingemengt enthält. *Richardson* und *Thomson* haben dieses Emulsin analysirt und darin in zwei Analysen gefunden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,025 | — | 48,555 |
| Wasserstoff | 7,788 | — | 7,677 |
| Sauerstoff | 24,277 | — | 25,026 |
| Stickstoff | 18,910 | — | 18,724 |
| | 100,000 | — | 100,000 |

Mit Baryt oder kaustischen Alkalien gekocht entwickelt dieser Körper reichlich Ammoniak.

## Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der Benzoylverbindungen.

In dem Vorhergehenden sind die Benzoylverbindungen nach einer Ansicht entwickelt worden, die sich auf eine natürliche Weise an das Verhalten der einfachen Radikale anschliefst, mit den Abweichungen und Verschiedenheiten jedoch, die in der Zusammengesetztheit des Benzoyls begründet liegt und an und für sich vorausgesetzt werden müssen. Das Bittermandelöl läfst sich übrigens auch als eine Verbindung von 2 At. Benzoesäure mit einem Kohlenwasserstoff betrachten, der nach der Formel $C_{14}H_{10} + 6H$ zusammengesetzt ist. Das eigentliche Radikal der Benzoeverbindungen wäre hiernach ein nach der Formel $C_{14}H_{10}$ zusammengesetzter Kohlenwasserstoff, die Benzoesäure wäre die höchste Oxidationsstufe $C_{14}H_{10} + O_3$, und in dem Bittermandelöl die, diesem Oxide correspondirende, Wasserstoffverbindung enthalten; das Benzoylchlorid würde nach dieser Ansicht eine Verbindung seyn von 2 At. Benzoesäure mit dem correspondirenden Chlorid dieses Radikals $2C_{14}H_{10}O_3 + C_{14}H_{10}Cl_6$. In der anorganischen Chemie existiren in dem chromsauren Chromchlorid, molybdänsauren Molybdänchlorid analoge Verbindungen. Es ist schwer, nach dieser von *Dumas* zuerst aufgestellten Vorstellung sich Rechenschaft über die Bildung des Hydrobenzamids, des Benzamids und anderer Verbindungen zu geben. *Mitscherlich* betrachtet die sublimirte Benzoesäure als eine wasserfreie Säure, welche aus 2 At. Kohlensäure und 1 At. Benzol ($C_{12}H_{12}$) besteht, bei dem Zusammenbringen mit einer Base würden nach ihm 2 At. Wasserstoff aus dem Benzol sich mit 1 At. Sauerstoff aus der Kohlensäure zu Wasser verbinden, und ein wasserfreies benzoesaures Salz würde Benzid ($C_{12}H_{10}$) und wasserfreie Oxalsäure ($C_2O_3$) enthalten. Es fehlen alle Beweise, um einer oder der andern dieser Meinungen eine vorzugsweise Gültigkeit zu geben.

## *Salicyl.*

Unter dem Namen *Salicylwasserstoff* beschrieb *Piria* eine eigenthümliche Säure, welche von ihm als Zersetzungsprodukt des *Salicins* in dem Laboratorium des Herrn *Dumas* entdeckt wurde. Das Interesse, welches dieser Körper durch seine ungewöhnlichen Eigenschaften erregte, wurde dadurch ausnehmend gesteigert, dafs *Dumas* es sehr wahrscheinlich zu machen wufste, dafs dieser Körper identisch sey mit dem einen Bestandtheile eines ätherischen Oels, welches *Pagenstecher* zuerst durch Destillation der Blüthen der *Spiraea Ulmaria* erhielt und der von *Löwig* als *Spiroylwasserstoffsäure* beschrieben wurde. Durch genaue Analysen von *Ettling* wurde die Identität beider Materien ausser allen Zweifel gestellt. Die Zusammensetzung dieser aus Salicin erhaltenen öligen Säure, so wie der Säure aus dem Oel der *Spiraea Ulmaria*, ist nach *Piria* und *Ettling* dieselbe, wie die der kristallisirten Benzoesäure. Diese Säure verbindet sich mit den Basen zu Salzen, welche die Zusammensetzung der benzoesauren Salze besitzen; allein die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften ist so grofs, dafs sie mit einander nicht verwechselt werden können. Aus dem Verhalten der Säure gegen Chlor und ätzende Alkalien schlofs *Dumas*, dafs sie ein Radikal enthalte, was als eine höhere Oxidationsstufe des Benzoyls angesehen werden könne; dieses Radikal bilde mit Wasserstoff die *Salicylwasserstoffsäure*, mit Sauerstoff die *Salicylsäure*; beim Zusammenbringen mit Chlor, Brom und Iod werde der Wasserstoff dieser Säure ersetzt durch ein Aequivalent von diesen einfachen Körpern, eine Zersetzungsweise, welche er vergleicht mit der Bildung des Benzoylchlorids aus Bittermandelöl; diese Ansicht wird in den folgenden Formeln anschaulich werden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{10}O_2$ | Benzoyl | $C_{14}H_{10}O_4 + H_2$ | Salicylwasserstoff |
| $C_{14}H_{10}O_3$ | Benzoesäure | $C_{14}H_{10}O_4 + O$ | Salicylsäure |
| $C_{14}H_{10}O_4$ | Salicyl | $C_{14}H_{10}O_4 + Cl_2$ | Salicylchlorid |
| $C_{14}H_{10}O_5$ | Salicylsäure | $C_{14}H_{10}O_4 + Br_2$ | Salicylbromid |

Wenn man lediglich die Zusammensetzung dieser Verbindungen ins Auge fafst, so erscheint diese Ansicht ausserordentlich wahrscheinlich; sie ist, was hier bemerkt zu werden verdient, von *Löwig* für die Constitution des Oels der Spir. ulmaria mehrere Jahre früher, ehe man den Zusammenhang beider auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Stoffe ahnen konnte, aufgestellt worden, obwohl sich später seine analytischen Resultate nicht bestätigten. Aus den neueren Untersuchungen über die Zusammensetzung vieler von organischen Säuren gebildeten Salze ergiebt sich, dafs sehr viele, vielleicht alle diese Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden müssen; obwohl wir also der Ansicht von *Dumas* den Vorzug geben, so haben wir es doch für nützlich gehalten, bis zur Entscheidung dieser wichtigen Fragen in der Beschreibung aller dieser Körper die Form beizubehalten, welche man in der anorganischen Chemie gewöhnt ist.

Die Formel der Salicylwasserstoffsäure wird hiernach $C_{14} H_{10} O_5 + H_2O$, sie wäre isomerisch mit der Benzoesäure; wir bezeichnen sie als das *Hydrat der salicyligen Säure.* Diese Säure besitzt ihrem Verhalten nach einen doppelten Charakter: gegen Basen spielt sie die Rolle einer starken Säure und gegen Ammoniak und Salzbilder verhält sie sich genau wie Benzoylwasserstoff.

Aus dem Verhalten dieser Säure und der Chlorverbindung gegen Ammoniak und aus ihrer Fähigkeit, mit Kali und Natron saure Salze zu bilden, scheint nun hervorzugehen, dafs die salicylige Säure zu der Benzoesäure in der nemlichen Beziehung stehe, wie die Knallsäure oder Cyanursäure zu der Cyansäure; in der Art also, dafs als Wasserstoffsäuren betrachtet, die salicylige Säure das *zweifache Radikal* der Benzoesäure mit 4 oder das *dreifache Radikal* derselben in Verbindung mit 6 At. Wasserstoff enthalten würde.

Als Sauerstoffsäure angesehen wäre die Benzoesäure eine *einbasische*, die salicylige Säure eine *zwei-* oder *dreibasische* Säure.

Die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors und Broms auf salicylige Säure entstehen, entbehren durchaus den Charakter der Verbindungen von Chlor mit Radikalen, indem das Chlor oder Brom darin nicht ersetzt werden können durch andere einfache Körper; sie lassen sich betrachten als Salicylsäure, in welcher ein Aequivalent Sauerstoff vertreten ist durch 1 Aeq. Chlor oder Brom; sie besitzen in der That den Charakter der Säuren.

$C_{14} H_{10} O_5$ wasserfreie Salicylsäure.

$C_{14} H_{10} \left.\begin{matrix} O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ Chlorsalicylsäure.

$C_{14} H_{10} \left.\begin{matrix} O_4 \\ Br_4 \end{matrix}\right\}$ Bromsalicylsäure.

$3(C_{14} H_{12} O_2) + N_4$ Salicylimid.

$3(C_{14} H_{10} O_2 Cl_2) + N_4$ Chlorosalicylimid.

## *Salicylige Säure.*

*Synonyme: Salicylsäure, Salicylwasserstoff, Spiroylwasserstoffsäure (Löwig).* Formel: $C_{14} H_{10} O_5$ + aq. Entdeckt von *Pagenstecher* in dem flüchtigen Oel der Spiraea ulmaria, als Zersetzungsprodukt des Salicins von *Piria,* welcher letztere seine Natur und Zusammensetzung ausmittelte. Die Identität beider wurde durch *Dumas* höchst wahrscheinlich gemacht, durch die Analyse der Säure aus dem Spiraea-Oel durch *Ettling* bewiesen.

*Darstellung.* Das flüchtige Oel der Blüthen der Spiraea Ulmaria wird mit etwas überschüssiger verdünnter Kalilauge der Destillation unterworfen, so lange noch das Destillat Oeltröpfchen enthält. Die rückständige Auflösung von salicyligsaurem Kali übersättigt man nun mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt aufs neue, wo mit den Wasserdämpfen salicylige Säure übergeht. Oder nach *Piria:* Man unterwirft eine Mischung von Salicin, saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure der Destillation. Am besten 1 Th. Salicin, 1 Th. saures chromsaures Kali,

$2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäurehydrat und 20 Th. Wasser. In einem Theil des letzteren löst man vorher das Salicin auf, mit dem andern Theil verdünnt man die Schwefelsäure und mischt alles in einer Retorte, worauf sich unter Selbsterhitzung ein gelindes Brausen zeigt, nach dessen Aufhören man die Destillation beginnt. $\frac{1}{2}$ Pfund Salicin giebt etwa 2 Unzen salicylige Säure. (*Ettling.*) Die Destillate enthalten in beiden Fällen salicylige Säure, welche sich aus der wässerigen Flüssigkeit absetzt; sie wird durch Waschen mit etwas Wasser und durch Rectifikation über Chlorcalcium gereinigt.

*Eigenschaften.* Farblose oder schwachgelbliche, ölartige, entzündliche, mit rufsender Flamme brennende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von 1,1731 spec. Gewicht, siedet bei 196,5° (aus Salicin dargestellt, *Piria*), (das Oel der Spiraea ulmaria siedet bei 182° *Ettling*), wird bei —20° fest (*Löwig*), von brennendem Geschmack und aromatisch angenehmen Geruch, mischbar mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, löst sich ziemlich leicht in Wasser, die Auflösung röthet die Lackmustinktur und entfärbt sie später, Lackmuspapier wird davon anfangs grün gefärbt, später gebleicht. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Säure zersetzt, mit Chlor und Brom zusammengebracht wird der Säure 1 Aequivalent Wasserstoff entzogen, welche Salzsäure und Bromwasserstoffsäure bilden, und durch 1 Aeq. Chlor oder Brom ersetzt; es entsteht Chlorsalicylsäure, Bromsalicylsäure. Mit Kalihydrat im Ueberschufs behandelt entwickelt das Hydrat der salicyligen Säure Wasserstoffgas, es entsteht Salicylsäure. Mit Kalium gelind erwärmt entwickelt sich ebenfalls Wasserstoffgas unter Bildung von salicyligsaurem Kali.

### *Salicylige Säure und Basen.*

Die salicylige Säure vereinigt sich mit den Metalloxiden zu den salicyligsauren Salzen, indem ihr Hydratwasser ersetzt wird durch 1 Aeq. Metalloxid. Die Verbindungen der salicyligen Säure mit den Alkalimetallen und Ammoniak sind löslich und besitzen eine alkalische Reaction, alle übrigen unlöslich; die meisten dieser Verbindungen sind gelb und enthalten Kristallwasser. Eine Auflösung von Salicylwasserstoffsäure färbt Eisenoxidsalze violettroth, die Farbe verschwindet nach einiger Zeit; in essigsaurem Kupferoxid bringt sie einen grünen Niederschlag hervor. Alle Verbindungen der Salicylwasserstoffsäure werden durch stärkere Säuren unter Abscheidung der Salicylwasserstoffsäure zersetzt.

### *Salicyligsaures Ammoniak.*

*Salicyligsaures Ammoniumoxid.* Wahrscheinliche Formel: $C_{14} H_{10} O_5 N_2 H_8 O$. *Darstellung:* Man übergiefst Salicylwasserstoffsäure mit concentrirtem Ammoniak. *Eigenschaften:* Feste gelbe Masse, geschmacklos, von schwachem Rosengeruch, im Wasser und Alkohol sehr wenig mit gelber Farbe löslich, in heifsem Alkohol leicht; nach dem Erkalten der gesättigten Lösung erhält man zarte, durchsichtige, büschelförmig vereinigte Nadeln von hellgelber Farbe. Zersetzt sich im feuchten Zustande leicht, wird schwarz, halbflüssig, entwickelt Ammoniak und einen durchdringenden Geruch nach Rosen. (*Löwig.*) Trockne salicylige Säure absorbirt leicht trocknes Ammoniakgas, die Verbindung ist nach *Ettling* aus 3 At. salicyliger Säure und 2 Aeq. Ammoniak zusammengesetzt (in 100 Th. 91,1681 Säure und 8,8319 Ammoniak).

*Salicylimid.* Formel: $C_{42} H_{36} O_6 N_4$. Löst man salicylige Säure in ihrem dreifachen Volum Weingeist und setzt tropfenweise Aetzammoniak zu, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen Brei von feinen gelben Nadeln. Bei schwacher Erwärmung lösen sich die Kristalle vollständig auf und es bilden sich in dieser Auflösung bei ruhigem Stehen goldgelbe, glänzende, durchsichtige Prismen, welche im trocknen Zustande hart und pulverisirbar sind. Bei der Bildung dieses Körpers zerlegen sich 3 At. salicyliger Säure (als dreibasische Säure betrachtet 1 Atom der Säure) mit 2 Aeq. Ammoniak unter Abscheidung von 6 At. Wasser. Die weingeistige

Flüssigkeit, in der sich dieser Körper gebildet hat, ist nicht mehr vermögend, selbst nicht bei Siedhitze, die gebildeten Kristalle wieder aufzulösen; sie bedürfen eines dreimal gröfseren Volumens Alkohol. Dies scheint zu beweisen, dafs sich im Anfang salicyligsaures Ammoniak bildet, welches, leicht in Weingeist löslich, bei längerer Berührung mit Ammoniak und langsamer Ausscheidung in Salicylimid übergeht. Durch trockne Destillation wird dieser Körper unter Rücklassung von Kohle zersetzt. Durch Säuren und Alkalien wird er zerlegt in salicylige Säure und Ammoniak; er ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich. (*Ettling.*)

*Salicyligsaures Kali. Neutrales.* Formel: $C_{14} H_{10} O_5 + KO$. Salicylige Säure erstarrt, mit Kalilauge zusammengebracht, zu einer gelben glimmerartigen Masse von salicyligsaurem Kali; man stellt es am besten dar, indem man in eine warme Auflösung von Kalihydrat in Alkohol Salicylwasserstoffsäure bringt und erkalten läfst, wo sich die Verbindung rein in beinahe farblosen, vierseitigen, perlmutterglänzenden Tafeln abscheidet. Es ist sehr löslich im Wasser, schwärzt sich im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt; es enthält Kristallwasser, was es bei 100° verliert. *Saures.* Formel $2 C_{14} H_{10} O_5 + \left.\begin{matrix}KO\\aq\end{matrix}\right\}$ Löst man das neutrale Salz in heifsem Alkohol und setzt salicylige Säure hinzu, so kristallisirt beim Erkalten saures Salz in gelblichweifsen, feinen, langen, glänzenden Nadeln. Im trocknen Zustande wird es bei 120° gelb. Zerlegt sich mit Wasser in Säure, die sich abscheidet, und in neutrales Salz.

*Salicyligsaures Natron, Kalk, Baryt* und *Magnesia* können direct hervorgebracht werden, ihre Eigenschaften sind die der Kaliverbindung; das salicyligsaure Natron enthält 2 At. Kristallwasser, was es bei 120° abgiebt; das Natron bildet ebenfalls ein saures, in feinen, glänzenden Nadeln kristallisirendes Salz; salicyligsaures Kupferoxid ist wasserfrei, von grüner Farbe; die Zink- und Quecksilberverbindungen sind gelb und unlöslich.

*Salicyligsaures Bleioxid. Basisches.* Löst man salicylige Säure in schwachem Alkohol und setzt der kochenden Flüssigkeit essigsaures Bleioxid zu, so setzt sie beim Erkalten salicyligsaures Bleioxid ab, welchem eine gewisse Menge Säure anhängt, die man durch kochenden Alkohol hinwegnehmen kann. *Eigenschaften:* Citrongelbes Pulver, was beim Erhitzen sich unter Wasser- und Säureverlust aufbläht, unlöslich im Wasser. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{14} H_{10} O_5 + 2PbO$ ausgedrückt. Fällt man basisch essigsaures Bleioxid mit salicyliger Säure, so erhält man ein säurefreies gelbes Pulver von derselben Zusammensetzung.

*Salicyligsaures Silberoxid.* Silberoxid löst sich in wässeriger salicyliger Säure, wie es scheint unter Zersetzung, auf. (*Löwig.*) Ist darauf ohne bemerkbare Wirkung. (*Ettling.*) Vermischt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxid mit salicyligsaurem Kali, so entsteht ein grüngelber Niederschlag, der sich beim Erhitzen ohne Gasentwickelung reducirt, indem das Gefäfs mit glänzendem metallischem Silber überzogen wird.

## *Salicylsäure.*

Die Salicylige Säure verhält sich gegen Kalihydrat im Ueberschufs wie Benzoylwasserstoff, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich eine Säure, welche im wasserfreien Zustande nach der Formel $C_{14} H_{10} O_6$ zusammengesetzt ist. Ihre Eigenschaften und Verbindungen sind von dem Entdecker (*Piria*) nicht näher angegeben worden.

## *Chlorsalicylsäure.*

*Salicylchlorid. Chlorspiroyl.* Formel: $\left.\begin{matrix}C_{14} H_{10} O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ *Darstellung:* Man leitet trocknes Chlorgas durch wasserfreie salicylige Säure so lange sich noch Chlorwasserstoffsäure entwickelt, nach dem Erkalten wird die Verbindung fest und kristallinisch; man reinigt sie durch Kristallisation aus

der warm gesättigten Lösung in Alkohol. *Eigenschaften:* Schwachgelbliche, schiefe rhombische Tafeln, von Perlmutterglanz, von eigenthümlich aromatischem Geruch, schmelzbar und flüchtig ohne Zersetzung, entzündlich, mit grüner Flamme verbrennend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und daraus kristallisirbar. Verbindet sich ohne Zersetzung mit Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Die weingeistige Lösung giebt mit essigsaurem Kupferoxid einen grüngelben, mit essigsaurem Bleioxid einen gelben Niederschlag; Eisenoxidsalze werden davon schwarzblau gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalium wird es unter Feuerentwickelung zersetzt. Durch Ammoniakgas wird es in Chlorosalicylimid verwandelt.

Durch ihre Fähigkeit, sich mit Basen zu vereinigen, und seine Unzersetzbarkeit durch diese Körper, unterscheidet sich diese Chlorverbindung wesentlich von allen analogen Verbindungen zusammengesetzter Radikale; sie verbindet sich mit den Metalloxiden zu eigenthümlichen Salzen, in welchen 1 At. Chlorsalicylsäure verbunden ist mit 1 At. Metalloxid, in der Art, dafs sie betrachtet werden können als Verbindungen von Salicylsäure und Chlormetallen, $C_{14}H_{10}O_5 + Cl_2M$, ähnlich den Verbindungen des chromsauren Chromchlorids mit Alkalien oder Chlormetallen.

### *Chlorosalicylimid.*

*Bildung:* Durch die Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorsalicylsäure. *Darstellung:* Man leitet trocknes Ammoniakgas in einem passenden Apparate über Chlorsalicylsäure so lange als noch Bildung von Wasser bemerkbar ist, die tiefgelbe Verbindung bleibt rein zurück. *Eigenschaften:* Fester gelber Körper, unlöslich in kaltem Wasser, zerlegbar durch kochendes Wasser, durch Säuren und Alkalien in Ammoniak und Chlorsalicylsäure.

Bei seiner Entstehung zerlegen sich 3 At. Chlorsalicylsäure mit 2 Aeq. Ammoniak in 6 At. Wasser und 1 At. Chlorosalicylimid: $C_{42}H_{30}Cl_6O_{12} + N_4H_{12} = 6H_2O + C_{42}H_{30}Cl_6O_6N_4$; es ist hiernach Salicylimid, in welchem 6 At. Wasserstoff vertreten sind durch 6 At. Chlor.

### *Bromsalicylsäure.*

In der Darstellung, Eigenschaften und Verhalten gegen Ammoniak ist diese Verbindung vollkommen analog der Chlorsalicylsäure.

### *Iodsalicylsäure.*

Salicylige Säure löst Iod in grofser Menge und ohne bemerkbare Zersetzung auf und bildet damit eine schwarzbraune Flüssigkeit. Iodsalicylsäure erhält man durch Destillation von Iodkalium mit Chlorsalicylsäure. Es sublimirt in Gestalt einer schwarzbraunen schmelzbaren Masse, deren Verhalten mit dem der vorherbeschriebenen Verbindungen übereinstimmt.

## *Zersetzungsprodukte des Salicylwasserstoffs.*

### *Nitrosalicylsäure.*

Formel: $C_{12}H_6N_8O_{12}$ (*Piria*). (*Spiroylsäure.* Formel nach *Löwig:* $C_{12}H_{10}O_8$).

*Darstellung:* Beim Erwärmen von salicyliger Säure mit mäfsig concentrirter Salpetersäure verwandelt sie sich unter Entwickelung von salpetriger Säure in eine kristallinische Masse, sie wird durch Waschen mit Wasser, Auflösung in Alkohol und Kristallisation gereinigt. *Eigenschaften:* Kristallisirt aus Alkohol bei freiwilligem Verdampfen in zarten, durchsichtigen Prismen von goldgelber Farbe, sehr wenig löslich in Wasser, die Auflösung färbt die Haut und Nägel bleibend gelb, schlägt Bleioxidsalze gelb, Kupferoxidsalze grün nieder; geruchlos, von kratzendem, zum Husten reizendem Geschmack, leichtlöslich in Alkohol, beim Erhitzen mit Kalium wird sie mit Explosion und Feuererscheinung zersetzt. Verbindet sich mit Alkalien zu kristallisirbaren Verbindungen, welche, trocken

erhitzt, sich mit einer Detonation zersetzen. Ammoniak färbt die Säure dunkel blutroth, Eisenchlorid wird davon kirschroth gefärbt. Die Verbindungen dieser Säure bedürfen einer näheren Untersuchung.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf salicylige Säure ein, unter starker Entwickelung von salpetriger Säure entsteht eine tiefgelbe weiche Masse, welche mit Wasser destillirt sich verflüchtigt und in dem sauren Rückstand eine Materie hinterläfst, welche daraus in ungefärbten prismatischen Kristallen erhalten werden kann.

## Anhang zu Salicyl.

### *Flüchtiges Oel der Spiraea ulmaria.*

Nach der Untersuchung von *Pagenstecher* ist in den Blüthen der Pflanze das flüchtige Oel nicht fertig gebildet vorhanden, sondern ein Produkt der Einwirkung des Wassers bei der Destillation. Das Oel, was man erhält, ist gelb und ein Gemenge von zwei, vielleicht drei, flüchtigen ölartigen Stoffen, von denen der eine als salicylige Säure beschrieben ist. Läfst man das Oel mehrere Wochen bei einer Temperatur von —18 bis 20° stehen, so scheiden sich grofse durchsichtige Kristalle der Säure aus, welche in gewöhnlicher Temperatur schmelzen. Das Oel enthält ausserdem eine kampherartige, in weifsen perlmutterglänzenden Schuppen kristallisirende Materie, die in gewöhnlicher Temperatur fest bleiben. (*Ettling.*) Bringt man es mit Kalilauge zusammen, so verbindet sich die Säure mit dem Alkali, während das nicht saure Oel abgeschieden wird, es kann durch Destillation mit Wasser daraus erhalten werden. Es ist farblos, weniger flüchtig wie Wasser, und besitzt ebenfalls den Geruch der Pflanze; es ist nicht weiter untersucht.

### *Salicin.*

Von *Le Roux* und *Buchner* entdeckt. Formel: nach *Piria* und *Mulder* $C_{21}\,H_{24}\,O_9 + 2aq$; die Bleiverbindung $C_{21}\,H_{24}\,O_9 + 3PbO$. In der Rinde und den Blättern aller bitterschmeckenden Weidenarten, in Salix Helix W. (Salix mon. Hoffm.) (Salix purpurea L.), ferner Salix amygdalina L. (Salix triandra) etc. und in einigen Pappelarten.

§. 71. Die getrocknete oder frische Weidenrinde wird zerschnitten und durch mehrmaliges Sieden mit Wasser alles Auflösliche ausgezogen. Die Abkochungen werden concentrirt und so lange mit Bleiglätte siedend behandelt, bis die Flüssigkeit beinahe farblos erscheint. Das gelöste Bleioxid wird anfänglich mit Schwefelsäure, zuletzt mit Schwefelbarium entfernt und nach Abscheidung des Schwefelbleies zur Kristallisation verdunstet, wo Salicin kristallisirt, was durch wiederholtes Auflösen etc. gereinigt wird (*Merck*). (Aus frischer reichhaltiger Weidenrinde erhält man Salicin durch vorsichtige Verdunstung des kalt bereiteten wässrigen Auszugs (*Merck*).) Auf gleiche Weise verfährt man mit den Weidenblättern, mit der weifsen Pappel- und Espenrinde.

*Erklärung.* Bleioxid entfernt aus dem Auszug Gummi, Gerbestoff und extraktive Theile, welche die Krystallisation des Salicins hindern; es geht mit dem Salicin eine salzartige Verbindung ein, welche durch Schwefelsäure und Schwefelbarium zerlegt wird. Bei vorsichtigem Zusatz des letztern bleibt weder Schwefelsäure noch Baryt in der Flüssigkeit. Das gebildete Schwefelblei wirkt hierbei als Entfärbungsmittel.

§. 72. Die Eigenschaften des Salicins sind: Es kristallisirt in weifsen, durchsichtigen, geruchlosen, seidenglänzen-

den, luftbeständigen, sehr zerbrechlichen Nadeln und Blättern, von bitterem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte, schmilzt bei 120°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein, es wird gelb, harzähnlich, die sich entwickelnden Dämpfe entzünden sich an der Luft mit heller Flamme, es bleibt eine aufgeblähte Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Löst sich in 5,6 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in jeder Menge in siedendem. Löslich in Alkohol, nicht in Aether und fetten Oelen. Wird durch kein Reagens gefällt. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe (Erkennungsmittel der Salicins in der Rinde, wenn sie damit befeuchtet wird), liefert mit Salpetersäure viel Kohlenstickstoffsäure. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verwandeln es in ein weifses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, *Salicetin*, was leichtlöslich in Alkalien und Weingeist ist und daraus durch Säuren und Wasser wieder gefällt wird. In der Flüssigkeit findet sich nach dieser Zersetzung *Traubenzucker. (Piria.)* Giebt mit basisch essigsaurem Bleioxid keine Fällung; beim Zusatz von Ammoniak entsteht ein weifser Niederschlag.

Mit Chlor behandelt entsteht ein gelber kristallinischer Körper, welcher wasserhaltiges Salicin darstellt, in dem 4 At. Wasserstoff ersetzt sind durch 4 At. Chlor ($C_{21}$ $H_{24}$ $Cl_4$ $O_{11}$).

Mit saurem chromsaurem Kali der Destillation unterworfen erhält man Ameisensäure, Kohlensäure und *Salicylige Säure.*

Die *Prüfung auf seine Reinheit* ergiebt sich aus der Beschreibung seiner Eigenschaften.

*Rutilin.* Mit diesem Namen bezeichnet *Braconnot* das Produkt der Zersetzung des Salicins mit concentrirter Schwefelsäure. Rein dargestellt ist es eine im feuchten Zustande rothbraune, ins Gelbe übergehende Masse, trocken schwarzbraun, zerreiblich, geschmacklos, unlöslich in Wasser oder Weingeist. Starke Mineralsäuren färben es schön blutroth, Alkalien dunkelviolett.

### *Phloridzin.*

Entdeckt von *de Konink* in der frischen Wurzelrinde der Aepfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäume. Formel: $C_{21}$ $H_{24}$ $O_9$ + 3aq *(Mulder).* Seiner Zusammensetzung und seinem ganzen Verhalten nach steht das Phloridzin in einer bestimmten Beziehung zu dem Salicin; es läfst sich betrachten als kristallisirtes Salicin plus 1 At. Wasser.

*Darstellung.* Die zerschnittene Rinde wird mit Weingeist von 80 p. c. bei 80° ausgezogen, der Weingeist vom Auszug abdestillirt, wo nach dem Erkalten aus dem Rückstand Phloridzin kristallisirt. Man reinigt es durch Behandlung mit Blutkohle.

*Eigenschaften.* Farblose, vierseitige, feine Nadeln von Seidenglanz, löslich in 1000 Th. kaltem, in jedem Verhältnifs siedendem Wasser; die Auflösung besitzt einen bittern, schwach zusammenziehenden Geschmack. Löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether; von 1,4298 spec. Gewicht. Verliert bei 100° 2 At. Kristallwasser, in diesem Zustande besitzt es die Zusammensetzung des kristallisirten Salicins minus 1 At. Wasser.

Eine Auflösung von Phloridzin giebt mit basisch essigsaurem Bleioxid einen weifsen Niederschlag, welcher nach *Mulder* dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Salicinbleioxid.

Das Phloridzin verhält sich gegen verdünnte Säuren genau wie Salicin. Wurde mit Erfolg in der Medicin gegen intermittirende Fieber angewendet.

## *Cinnamyl.*

Hypothetisches Radikal des Zimmtöls und der Zimmtsäure. Symb. Ci. Nach den Untersuchungen von *Dumas* und *Peligot* ist das ceylonische Zimmtöl nach der Formel $C_{18}H_{16}O_2 = 1$ Aeq. zusammengesetzt und besitzt die Eigenschaft, durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus der Luft in Zimmtsäure überzugehen. Mit Salpetersäure bildet es eine in schiefen rhombischen Säulen kristallisirte Verbindung, die aus gleichen Atomgewichten Zimmtöl, Salpetersäure und Wasser besteht; mit Chlorwasserstoffsäure eine grüne feste Masse, die gleiche Aequivalente wasserfreies Zimmtöl und Chlorwasserstoffsäure, mit Ammoniak eine feste, zu Pulver zerreibbare Masse, die 1 Aeq. Ammoniak ($N_2H_6$) und 1 Aeq. Zimmtöl enthält.

Durch Chlor wird das Zimmtöl zersetzt, es wird eine flüssige und eine in langen weifsen Nadeln sublimirbare Verbindung gebildet, welche letztere nach der Formel $C_{18}H_8Cl_8O_2$ zusammengesetzt ist, in der also die Hälfte des Wasserstoffs im Oel vertreten ist durch 1 Aeq. an Chlor. Aus diesem Verhalten ergeben sich gewisse Aehnlichkeiten mit dem der Benzoylverbindungen, allein auf der andern Seite auch wieder grofse Verschiedenheiten. Sie scheinen sich daraus erklären zu lassen, dafs das Zimmtöl nach *Blanchet* und *Sell* aus zwei verschiedenen Oelen besteht, wovon das eine schwerer, das andere leichter wie Wasser ist. Das schwerere besitzt bei 25° ein spec. Gewicht von 1,008 und siedet bei 220°. Behandelt man das käufliche Oel mit Barytwasser, so entsteht eine salzartige Verbindung des schwereren Oels, die sich löst und aus der sich das Oel durch Säuren scheiden läfst. Aus der Mischung des käuflichen Oels mit Baryt kann das leichtere Oel durch Destillation geschieden werden.

Nach einer späteren Untersuchung von *Mulder* mufs die Zusammensetzung des Zimmtöls aus dem Ceylon-Zimmt, des Javanischen Zimmtöls, des chinesischen, des Cassiablüthen- und Cassiarindenöls durch die Formel $C_{20}H_{22}O_2 = 1$ Aeq. ausgedrückt werden; die salzsaure Verbindung enthält 1 Aeq. Salzsäure, die Ammoniakverbindung 1 Aeq. Ammoniak; das Cassiablüthenöl vereinigt sich nur mit halb so viel Ammoniak. Der Unterschied in dem Wasserstoff der von Herrn *Dumas* und *Peligot* und *Mulder* analysirten Oele beträgt in 100 Theilen über 1 p. c., was nicht von einem Fehler in der Analyse herrühren kann. Eine von *Blanchet* angestellte Analyse von Zimmtöl, was aus Ceylon-Zimmt dargestellt war, gab übrigens ein mit *Mulders* Analyse sehr nahe übereinstimmendes Resultat, und bei einer neuen Wiederholung seiner früheren Analysen sah sich *Dumas* veranlafst, gegründete Zweifel an der Richtigkeit der Formel von *Mulder* auszusprechen. Man sieht leicht, dafs auch die analytischen Resultate auf die Existenz von zwei Oelen in dem Zimmtöl hinweisen und dafs neue mit aller Umsicht angestellte Untersuchungen erforderlich sind, um diese Widersprüche aufzuklären. Es scheint als gewifs betrachtet werden zu können, dafs das Oel, was mit Salpetersäure die ebenerwähnte kristallisirbare Verbindung bildet, nach der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ zusammengesetzt ist. (*Dumas.*)

## *Zimmtöl. Cassiaöl.*

*Darstellung.* Durch Destillation der Rinde von Laurus Cinnamomum, der Cassia-Rinde und Blüthe. Gelbes Oel, schwerer wie Wasser, vom Geruch des Zimmts oder der Cassienrinde, wird unter 0° fest, schmilzt bei —5°, schmeckt brennend scharf und süfslich, setzt bei —20° Kristalle ab, wird an der Luft braun und verwandelt sich in Zimmtsäure; löst sich in Wasser in geringer Menge, diese Lösung giebt mit Iod und Iodkalium

versetzt glänzende rothbraune Kristalle von starkem Metallglanz, für deren wahrscheinliche Zusammensetzung *Apjohn* die Formel $I_2K + 6I_2CiH_2$ angiebt, welche 12,26 Iodkalium, 28,08 Iod und 59,66 Cinnamylwasserstoff entspricht. 240 Gr. Iodkalium und 10 Gr. Iod werden in wenig Wasser gelöst mit 2 ℔ Zimmtwasser gemischt, einer Temperatur von 0° ausgesetzt, wo sich diese Kristalle bilden; sie lösen sich in Aether und Alkohol ohne Veränderung, werden aber durch Wasser zersetzt. *Apjohn.* Kalilauge löst das Zimmtöl (nach *Mulder*) leicht und vollständig auf, verdünnte Säuren scheiden es daraus wieder unverändert ab; wird die Auflösung des Oels in Kalilauge der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen ein auf dem Wasser schwimmendes Oel über, was nach Zimmt und bittern Mandeln riecht und nach der Formel $C_{18}H_{20}O_2$ zusammengesetzt ist, im Rückstand bleibt benzoesaures Kali (*Mulder*) und eine schwarze Materie. Das Zimmtöl entwickelt, mit Kalihydrat erhitzt, Wasserstoffgas (*Dumas, Mulder*). Alle diese Zersetzungen sind bis jetzt unerklärt. Mit Salpetersäure kalt zusammengestellt verdickt sich das Zimmtöl und verwandelt sich ganz oder zum Theil in eine kristallinische Masse. Damit gekocht bemerkt man Geruch nach Benzoylwasserstoff und im Rückstand findet sich Benzoesäure; dieselbe Säure wird durch die Einwirkung unterchlorigsaurer Alkalien auf Zimmtöl gebildet. Mit Ammoniakgas in Berührung wird das Oel aus Ceylon-Zimmt fest, es entstehen hierbei unstreitig mehrere Substanzen, von denen eine sich in Alkohol und Aether löst und daraus in seidenartigen, feinen, gruppenförmig vereinigten Nadeln kristallisirt. Die Zusammensetzung derselben ist nicht untersucht.

## *Cinnamylsäure. Zimmtsäure.*

Entdeckt von *Dumas* und *Peligot.* Formel der kristallisirten $C_{18}H_{14}O_5 + aq.$ Symb. Ci O. Bildet sich in harten, durchscheinenden Säulen, wenn Zimmtöl lange der Luft ausgesetzt wird und bei Behandlung des Perubalsamöls mit Kalilauge. *Darstellung:* Man löst Perubalsamöl in einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat auf, erwärmt gelinde, dampft alsdann die Flüssigkeit zur Trockne ab, löst die zurückbleibende Masse von cinnamylsaurem Kali in kochendem Wasser und setzt Salzsäure im Ueberschufs zu, wo die Zimmtsäure nach dem Erkalten kristallisirt; man reinigt sie durch wiederholte Kristallisation. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige Blätter, von schwachem, aromatischem, kratzendem Geschmack, in kaltem und heifsem Wasser schwerer löslich wie Benzoesäure, kristallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Säulen, ziemlich hart, leicht in Pulver zu verwandeln, schmilzt bei 127°, siedet bei 290°, und destillirt in Gestalt eines schweren Oels über, was im Retortenhals zu einer weifsen kristallinischen Masse erstarrt; sublimirbar bei einer niedrigeren Temperatur; wird durch Salpetersäure in Bittermandelöl und eine kristallisirbare Säure verwandelt, welche sehr nahe die Zusammensetzung der Benzoesäure besitzt, aber sich durch ihre Salze wesentlich von der Benzoesäure unterscheidet; ihre wahrscheinliche Formel ist $C_{14}H_{10}O_5$ (*Plantamour*). Diese Zersetzung ist unerklärt.

## *Cinnamylsaure Salze.*

Die Cinnamylsäure bildet mit Metalloxiden Salze, die im Allgemeinen ähnlich sind den benzoesauren; in diesen Salzen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid. *Cinnamylsaures Silberoxid* erhält man bei Vermischung eines neutralen cinnamylsauren Alkali's mit salpetersaurem Silberoxid in Gestalt eines weifsen, flockigen, nicht kristallinischen Niederschlags, der in siedendem Wasser schwarz wird.

## *Cinnamylwasserstoff.*

Von *Dumas* und *Peligot* entdeckt. Formel: $C_{18}H_{16}O_2$. Symb. $CiH_2$. Man bringt frischbereiteten reinen salpetersauren Cinnamylwasserstoff mit Wasser zusammen, wo sich die Verbindung trennt in Salpetersäure, welche an das Wasser tritt, und in Cinnamylwasserstoff, der sich abscheidet. Die Ei-

genschaften desselben sind von den Chemikern, die darüber gearbeitet haben, nicht angegeben; man weifs nur, dafs es eine ölige Flüssigkeit ist, die mit Salpetersäure wieder zusammengebracht aufs neue und vollständig erstarrt.

### *Salpetersaurer Cinnamylwasserstoff.*

Von *Dumas* und *Peligot* entdeckt. Formel: $C_{18} H_{16} O_2, N_2 O_5 + aq.$ Bildet sich, wenn Zimmtöl mit concentrirter farbloser Salpetersäure zusammengebracht wird. Die käuflichen Zimmtöle sind in Beziehung auf ihre Fähigkeit, mit Salpetersäure diese kristallinische Verbindung zu liefern, äusserst verschieden; das Oel aus Ceylonzimmt erstarrt beinahe gänzlich, die andern nur zum Theil. Die blätterigen, mit einer schmierigen, weichen Masse durchdrungenen Kristalle werden zuerst zwischen Papier geprefst, sodann in warmem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, wo nach dem Erkalten die reine Verbindung in farblosen, langen, schiefen, rhombischen Prismen kristallisirt. *Eigenschaften:* Die Kristalle zerlegen sich nach einiger Zeit von selbst, indem salpetrige Säure und Geruch nach Benzoylwasserstoff bemerkbar ist. Wärme befördert diese Zersetzung. Mit Wasser zerfallen sie augenblicklich in Cinnamylwasserstoff und Salpetersäure.

### *Chlor und Zimmtöl.*

Durch die Einwirkung des Chlors auf chinesisches Zimmtöl werden mehrere Produkte gebildet, es entwickelt sich unter Erhitzung reichlich Chlorwasserstoffsäure, das Oel wird zuerst braun, dann farblos und verdickt sich. Destillirt man das Oel in einem Strom Chlorgas, so ist die zuerst übergehende Portion farblos, sehr flüssig, dieses Produkt mit Kalilauge zusammengebracht zerlegt sich damit augenblicklich in eine im Wasser lösliche kristallinische Masse; es läfst sich mit Schwefelsäure unzersetzt mischen, nach einiger Zeit erstarrt es, sich selbst überlassen, zu einer kristallinischen Masse, welche Benzoesäure zu seyn scheint; später kommt ein braunes Oel, was diese Eigenschaft in geringerem Grade besitzt und bei Behandlung mit Kali und Wasser einen ölartigen chlorhaltigen Körper ungelöst zurückläfst. Werden die Produkte dieser Destillation wiederholt der Einwirkung des Chlors in erhöhter Temperatur ausgesetzt, so erhält man zuletzt einen schwarzen, kohligen Rückstand und einen flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, kristallinischen, farblosen Körper, welcher bei gelinder Wärme schmilzt und ohne Rückstand sublimirt; er wird von concentrirter Schwefelsäure und in Ammoniakgas sublimirt nicht verändert, seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{18} H_8 Cl_8 O_2$. Die Herren *Dumas* und *Peligot* nennen ihn *Chlorocinnose.*

## Anhang zu den Cinnamylverbindungen.

### *Perubalsamöl.*

Der Perubalsam und Tolubalsam enthalten Verbindungen, welche in die Cinnamylreihe gehören. Nach den Untersuchungen von *Stoltz* und *Wernher* trennt sich beim gelinden Erwärmen von 2 Vol. Perubalsam mit 3 Vol. einer Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht ersterer in zwei Flüssigkeiten; in ein gelbes oder gelbbraunes Oel (Perubalsamöl), was auf einer dunkelbraunen oder schwarzen, im Wasser löslichen, alles Kali enthaltenden, syrupartigen Flüssigkeit schwimmt. Das erstere wird durch Destillation, wo ein schwach kohliger Rückstand bleibt, farblos und rein erhalten. *Fremy* nennt es *Cinnamein*, seine Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{72} H_{65} O_{10}$ (79,66 C — 5,87 H — 14,47 O). Nach den Untersuchungen von *Plantamour* und *Fremy* verwandelt sich dieser den fetten Oelen sehr nahestehende Körper, mit Alkalien gekocht, in eine Säure, die mit dem Alkali in Verbindung tritt, und in einen andern neutralen Körper, das *Peruvin*, ähnlich wie beim Verseifen der Fette. Die hierbei gebildete Säure ist *Cinnamylsäure.* Vermischt man eine Auflösung dieses

Oels in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, so erstarrt es augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurem Kali, nach Entfernung des Weingeistes durch gelinde Erwärmung erhält man aus dem alkalischen Rückstand durch Destillation mit Wasser anfänglich ein klares farbloses Oel, welches schwerer wie Wasser und seiner Zusammensetzung und Verhalten nach *cinnamylsaures Aethyloxid* (Zimmtsäureäther) ist, dessen Entstehung unter den angegebenen Umständen sehr merkwürdig ist; das letzte Produkt der Destillation ist *Peruvin*.

Das *Peruvin* ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, leichter wie Wasser, von starkem Lichtbrechungsvermögen; seine Zusammensetzung läfst sich durch die Formel $C_{18}H_{25}O_2$ (79,5 C — 9,5 H — 11 O) ausdrücken. Hiernach würde 1 At. Cinnamein sich zerlegen in 3 At. Zimmtsäure und 1 At. Peruvin.

Bei Anwendung von trocknem Kalihydrat anstatt Kalilauge oder einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, wird das Cinnamein auf eine andere Weise zersetzt; es entwickelt sich reines Wasserstoffgas, während sich ebenfalls zimmtsaures Kali bildet.

Setzt man das Cinnamein einer Temperatur von —3° aus, so setzen sich daraus neutrale Kristalle ab, welche in Alkohol und Aether löslich sind, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ (82,1 C — 5,9 H — 12 O), was genau mit der des Cinnamylwasserstoffs übereinstimmt, dies wäre demnach ein Körper analog dem Benzoin.

Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird das Perubalsamöl (Cinnamein) in einen braunen, harzähnlichen Körper verwandelt, welcher als eine Verbindung von Cinnamein mit 7 At. Wasser betrachtet werden kann.

Durch die Einwirkung des Chlors verwandelt sich das Cinnamein in Chlorbenzoyl und eine chlorfreie ölartige Flüssigkeit, die sich davon nicht trennen läfst.

Der Tolubalsam enthält dieselben Verbindungen wie der Perubalsam (*Fremy*). Alle diese Materien und ihre Zersetzungen bedürfen einer genaueren Untersuchung.

Nach *Richter* besteht das Perubalsamöl aus zwei verschiedenen Oelen, welche man durch Schütteln mit 2 Theilen 75procentigen Alkohol trennen kann. Das in Weingeist lösliche Oel nennt derselbe *Myriospermin*, das zurückbleibende unlösliche *Myroxilin*.

*Myroxilin*. Das durch anhaltendes Schütteln von allem Myriospermin befreite braune Oel löst man nach *Richter* in absolutem Alkohol, setzt die Auflösung dem Gefrierpunkte aus, wo sich noch etwas braunes Oel absondert, vermischt die Flüssigkeit sodann mit etwas Wasser und läfst an der Luft verdampfen, wo bei 6° C. das Myroxilin in talgartigen, rosettenartig zusammengehäuften Massen kristallisirt. Das spec. Gewicht des Myroxilin ist 1,111, es verwandelt sich bei Behandlung mit Kalilauge in Cinnamylsäure und einen harzartigen Körper.

*Myriospermin*. Die alkoholische Flüssigkeit, welche das Myriospermin enthält, wird abgedampft, wo es in Gestalt eines wenig gefärbten Oels von 1,090 spec. Gewicht und starkem Lichtbrechungsvermögen zurückbleibt. Es kristallisirt aus einer concentrirten Lösung in 75procentigem Weingeist bei —10° bis —16° C. in zusammengehäuften feinen Nadeln, welche Alkohol enthalten. Nach *Richter* verwandelt sich dieses Oel bei Behandlung mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat in eine von der Cinnamylsäure durch ihre Sättigungscapacität wesentlich verschiedene Säure, die er *Myriosperminsäure* nennt. Das Atomgewicht der an Silberoxid gebundenen Säure ist nach ihm 1553,85. (*Richter* in *Erdm.* Journal 13. Bd. S. 175.)

## *II. Basen bildende Radikale.*

IV) *Aethyl.* Formel: $C_4 H_{10}$. Symb. Ae.

| | |
|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff | = 305,74 |
| 10 At. Wasserstoff | = 62,40 |
| 1 At. Aethyl | = 368,14 |

Das Aethyl ist das hypothetische Radikal der Aetherverbindungen; es ist bis jetzt nicht isolirt dargestellt worden. Mit 1 Aeq. Sauerstoff bildet das Aethyl *den Aether, das Aethyloxid,* welcher die Eigenschaften einer Salzbasis besitzt. Der *Alkohol* ist das *Hydrat* des Aethers.

### *Aethyl und Sauerstoff.*

*Aethyloxid, Aether.* Formel: $C_4 H_{10} O$. Symb. AeO.

| | |
|---|---|
| 1 At. Aethyl | = 368,14 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Aethyloxid | = 468,14 |

*Synonyme.* Schwefeläther, Vitriolnaphtha (Aether sulphuricus, Naphtha Vitrioli, Oleum Vitrioli dulce).

Schon im 13ten und 15ten Jahrhundert scheint man den ätherhaltigen Weingeist gekannt zu haben. *Valerius Cordus* gab aber erst 1544 eine bestimmte Vorschrift zur Bereitung des Aethers, wonach eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Vitriolöl destillirt wird, welches Verfahren zum Theil heute noch gebräuchlich ist. Später scheint die Aetherbereitung wieder in Vergessenheit gekommen zu seyn, bis 1729 *Frobenius* sie aufs Neue beschrieb.

*Bildung.* Durch Zerlegung des sauren schwefelsauren, phosphorsauren und arsensauren Aethyloxids (Aetherschwefel- und Aetherphosphor-Säure); bei Behandlung des Alkohols mit Fluorboron, Chlorzink, Chlorzinn und andern Chloriden.

§. 73. *Darstellung.* 5 Theile Weingeist von 90 p. c. werden mit 9 Th. Schwefelsäurehydrat in einem, in kaltem Wasser stehenden, Kupfer- oder Eisen-Gefäfs vermischt, diese Mischung in einen Destillirapparat gebracht und durch starkes Feuer in fortwährendem Kochen erhalten, wo Aetherdämpfe gleichzeitig mit Wasser- und Weingeistdämpfen übergehen. Indem man diese Produkte durch einen guten Kühlapparat leitet, werden sie verdichtet. Zu der siedenden Mischung in dem Destillirapparat läfst man dem Volumen nach soviel Weingeist von derselben Stärke nachfliefsen, als an Produkten übergegangen ist. Dem erhaltenen Destillat setzt man eine Auflösung von Kalihydrat in Weingeist hinzu, bis deutliche alkalische Reaction bemerkbar ist, und rectificirt im Wasserbade, so lange der übergehende Aether noch ein spec. Gewicht von 0,720 — 0,725 bei 26° C. zeigt. Man kann es auch vor der Rectifikation mit Kalkmilch und seinem gleichen Volumen Wasser mischen. Völlig rein erhält man ihn durch mehrtägiges Stehenlassen über Chlorcalcium oder gebranntem Kalk und eine neue Rectifikation über die nemlichen Materien.

Man verbinde eine geräumige tubulirte Retorte, welche nicht allzu tief im Sandbad liegt, mit dem *Göttlingischen,* oder *Gedda'schen,* oder *Liebig'schen* Kühlapparat (S. 172 u. 175), oder, in Ermangelung eines solchen, mit einer nach S. 175 eingerichteten tubulirten Vorlage mit Woulfischer Röhre, deren inneres Ende hier auf den Boden reichen mufs, und setze eine geräumige Vorlegflasche, die aber bei keinem der angewendeten Apparate ganz luftdicht schliefsen darf, unter; bringe obige Mischung von Schwefelsäure und Weingeist in die Retorte, welche ungefähr bis zur Hälfte, auch etwas darüber, angefüllt werden darf. (Es lassen sich grofse Mengen von Schwefelsäure und Alkohol schnell mischen, wenn man die Säure in einen Kessel von Gufseisen, der mit kaltem Wasser umgeben ist, bringt, und den Weingeist ganz langsam, indem man ihn an der Wand des Kessels herablaufen läfst, darüber giefst, und nach ein Paar Minuten Ruhe beide Flüssigkeiten mit einem eisernen Spatel rasch tüchtig durcheinander rührt, dann den Kessel bedeckt. Das Gemisch erwärmt sich kaum und kann sogleich zur Aetherbereitung verwendet werden.) Dann verbindet man mittelst eines durchbohrten Korks das kürzere Ende einer starken knieförmig gebogenen Glasröhre von 2 — 3 Linien Durchmesser im Lichten, welches in eine am Ende etwa 1 Linie weite Spitze ausgezogen wurde, so mit der Retorte, indem man den Stopfer fest in den Tubulus pafst, dafs die Spitze ungefähr 1 Zoll in die Flüssigkeit taucht; der längere 2 — 3 Fufs lange horizontale Schenkel wird mit einem, mit einem Hahn versehenen Messingrohr verbunden, das mit einer Flasche, die den Weingeist enthält, verbunden ist. (Gut ist es, die Verbindung der Theile durch Cautschuckröhren zu bewerkstelligen, um etwas Beweglichkeit zu gestatten, und so dem Zerbrechen mehr vorzubeugen.) In Ermangelung eines Hahns biegt man sich eine ungleichschenkelige heberförmige Glasröhre, verbindet den längern, gegen 3 Fufs langen, in eine Spitze ausgezogenen Schenkel auf angeführte Art mit der Retorte; die Spitze kann auch 1″ über der Flüssigkeit stehen. In das kürzere Ende der Röhre steckt man einen mit Baumwollenfaden umwickelten Stopfer, welcher mit einem zuerst in einen rechten Winkel gebogenen, dann spiralförmig lose um die Glasröhre gewundenen starken Eisendraht so verbunden ist, dafs man durch Anziehen und Abwärtsdrücken den Stopfer nach Belieben mehr anschliefsen oder lüften kann, um so das Nachfliefsen zu reguliren. Dieses Ende senkt man fast auf den Boden einer Flasche mit Weingeist, und füllt die Röhre mit Weingeist an, indem man nach Lüftung des Stopfers in die Flasche bläst, wobei durch Schliefsen mit den Fingern das Entweichen der Luft (nach S. 158) verhindert wird; die Röhre füllt sich so mit Weingeist, oder man füllt sie vorher damit an, senkt sie in die Flasche und verbindet sie mit der Retorte. Diese Röhre mufs immer untergetaucht seyn, und wenn es nöthig ist, Weingeist in die Flasche gegeben werden. — Im Grofsen kann auch eine gewöhnliche Destillirblase, die innen *dick verbleit* ist, zur Aetherbereitung genommen werden. [Auch eine rein kupferne ist anwendbar, doch wird das Kupfer leicht angegriffen; in keinem Fall darf die Mischung bis an die Fuge der Blase reichen.] — Ist alles vorgerichtet und die Mischung kocht, so regulirt man das Nachfliefsen des Weingeistes durch Drehung des Hahns oder Lüften des Stopfers so, dafs das Niveau der *stark kochenden* Flüssigkeit *immer dasselbe bleibt,* wenn nur Aether und Wasser (mit wenig Weingeist) übergeht, welches der Fall ist, wenn das Gemisch aus ungefähr 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Weingeist von 0,84 besteht. Die Kühlapparate müssen durch laufendes Wasser beständig möglichst kalt erhalten werden. Bei Anwendung einer gläsernen Vorlage bedeckt man diese mit Fliefspapier und leitet einen Strahl kaltes Wasser darauf, oder bedeckt sie im Winter mit Eis oder Schnee. (*Buchner's* Repertorium für die Pharmacie Bd. 7. S. 118, *Poggendorff's* Annalen Bd. XX. S. 461. und Magazin für Pharmacie Bd. 44. S. 148.) Es erzeugt sich, bei gut regierter Arbeit, auf diese Art immerfort nur Aether und Wasser, und die Schwefelsäure läfst sich, so lange man will, auf Aether benutzen, ohne merklichen Verlust zu erlei-

den. — Die Rectifikation geschieht im Grofsen am vortheilhaftesten in einer gewöhnlichen, wohlgereinigten Destillirblase. Man lutirt mit Mandelkleie und Blase, legt eine geräumige, mit Vorlegflasche versehene Vorlage luftdicht an, verbindet die Vorlegflasche durch 2 Heber (nach S. 177) mit 2 kleinen Flaschen, von denen die letztere halb mit Weingeist gefüllt und nicht lutirt wird (s. Repertor. f. die Pharm. a. a. O. S. 112). Die Destillation geht bei gelindester Wärme (Milchwärme) äusserst rasch, das Kühlrohr mufs immer mit kaltem Wasser umgeben seyn. Nimmt die Wärme plötzlich zu, so entfernt man schnell alles Feuer. — Nach dem Erkalten bringt man das mit Kalkmilch gereinigte Abwaschwasser in die Blase, wenn man nicht das ganze Gemenge einsetzte, und erhält davon noch etwas Aether und ätherischen Weingeist.

*Erklärung* s. Zersetzungsprodukte des sauren schwefelsauren Aethyloxids.

**§. 74.** *Eigenschaften.* **Wasserhelle, tropfbare, sehr bewegliche Flüssigkeit, von 0,7119 sp. Gew. bei 24° (19,2° R.), von 0,7154 bei 20° (16° R.), von 0,7237 bei 12,5° (10° R.); bricht das Licht stark. Nichtleiter der Electricität; siedet bei 35,6° C. (28,4° R.); gefriert bei —31 bis —44° C., bringt beim Verdunsten einen hohen Kältegrad hervor.** Bläst man mit einem Löthrohr auf einige Tropfen Aether, unter welchen ein Wassertropfen schwimmt, so gefriert das Wasser. **Riecht angenehm, durchdringend ätherisch; schmeckt (durch schnelle Verdunstung) kühlend, durchdringend gewürzhaft. Höchst verbrennlich.** Seine Dämpfe, mit Luft oder Sauerstoffgas gemischt, bilden ein höchst gefährliches explosives Gasgemenge. **Löst sich in 10 Th. Wasser; 36 Th. Wasser lösen 1 Th. Aether. Mischt sich mit Weingeist, fetten und ätherischen Oelen in jedem Verhältnifs.** Beim Zutritt von Sauerstoff (Aufbewahrung in lufthaltenden Gefäfsen) verwandelt sich der Aether theilweise in Wasser und Essigsäure, die mit einer andern Portion eine Verbindung eingeht oder frei wird; sehr oft wird die saure Reaction durch schweflige Säure bedingt, die nach und nach in Schwefelsäure übergegangen ist, oder welche von Zersetzung von beigemischtem ätherschwefelsaurem Aetherol herrührt. Bei einer höheren Temperatur absorbiren die Aetherdämpfe mit ausserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoffgas, wodurch Essigsäure, Ameisensäure und Lampensäure (Aldehydsäure) gebildet wird, welche letztere sich als die Augen zu Thränen reizender Dampf und durch ihren erstickenden Geruch zu erkennen giebt. Läfst man im Dunkeln Aether auf einen heifsen Ziegelstein fallen, so werden diese Produkte mit einer schwachen Lichterscheinung gebildet. Durch eine rothglühende Glasröhre getrieben zerfällt er in Aldehyd, ölbildendes Gas und Sumpfgas. Der Aether löst $^1/_{80}$ Schwefel und $^1/_{37}$ Phosphor auf. Brom und Iod werden von Aether in Menge und unter Zersetzung aufgenommen, es bildet sich Brom- und Iod-Wasserstoffsäure nebst andern nicht untersuchten Produkten. Beim Hindurchleiten von Chlorgas durch Aether wird er augenblicklich zersetzt; bei gewöhnlicher Temperatur entzündet sich jede Blase Chlorgas unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Kohle; bei niederer Temperatur wird, neben Chlorwasserstoffsäure, unter andern ein flüssiges, chlorhaltiges Produkt gebildet, was mit Alkalien sich zerlegt in Chlorkalium und essigsaures Kali. (*Malaguti.*) Wasserfreie Schwefelsäure zerlegt den Aether auf zweierlei Weise. In der Kälte wird durch ihre Wirkung Isäthionsäure, Althionsäure, schwefelsaures Aethyloxid, Aetherol, saures schwefelsaures Aethyloxid hervorgebracht, in der Wärme zerlegen sich diese Produkte, es destillirt schwefelsaures Aethyloxid, Aetherol, Wasser, Aether, begleitet von Essigsäure, Ameisensäure, Kohlenoxid, schwefligsaurem und ölbildendem Gas, über.

Salpetersäure verwandelt den Aether beim Erwärmen in Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Beim Hinzutreten von 2 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure zu den Elementen des Aethers entsteht 1 At. Aldehyd und 2 At. Wasser.
— — 4 At. Sauerstoff — 1 At. Essigsäure u. 2 At. Wasser.
— — 8 At. — — 2 At. Ameisensäure u. 3 At. Wasser.
— — 10 At. — — 2 At. Kleesäure u. 5 At. Wasser.
— — 12 At. — — 4 At. Kohlensäure u. 5 At. Wasser.

Salzsäuregas wird von Aether in Menge verschluckt; wird eine concentrirte Auflösung destillirt, so erhält man Aethylchlorür.

Alkalien üben im wasserfreien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf reinen Aether aus, bei Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit wird der Aether braun, und man findet nach einiger Zeit einen Theil des Alkali's mit Essigsäure und Ameisensäure verbunden, welche durch Oxidation gebildet worden sind; die braune Materie scheint durch Zersetzung von Aldehyd gebildet zu seyn.

Kalium und Natrium zerlegen den Aether durch Sauerstoffentziehung, wiewohl sehr unvollständig und langsam; es bilden sich hierbei gasförmige und ölartige Kohlenwasserstoffverbindungen; das gebildete Kaliumoxid, Natriumoxid, geht eine salzartige Verbindung mit unzersetztem Aether ein. Blei, Zink und Eisen, in Berührung mit Aether und Sauerstoff, veranlassen durch Sauerstoffabsorbtion, die Bildung von essigsauren Salzen.

Das Aethyloxid verbindet sich mit Wasser zu Alkohol (Aethyloxidhydrat), mit Säuren zu sauren und neutralen Salzen. Die sauren Salze nennt man gewöhnlich *Aethersäuren*, die neutralen *zusammengesetzte Aetherarten.*

*Prüfung auf die Reinheit des Aethers.* Er mufs wasserhell seyn und den reinen Aethergeruch und Geschmack besitzen; darf Lackmus nicht röthen und mufs das angegebene spec. Gewicht besitzen (zum pharmaceutischen Gebrauch 0,73 bei 20° C. [16° R.], darf mit Wasser gemischt nicht milchig werden und sich nicht in stärkerem Verhältnifs als 1 zu 10 im Wasser lösen.

*Anwendung.* Der Aether wird in Tropfen und Mixturen innerlich, auch äusserlich zu Einreibungen und als Erkältungsmittel benutzt. In der Pharmacie hat man noch Lösungen von Phosphor, Iod, Eisenchlorid und Ammoniak in Aether.

## *Aetherische Phosphorlösung.*

*Synonyme.* Aether phosphoratus.

In der Mitte des 18ten Jahrhunderts wurde die Auflösung des Phosphors in Aether als Arzneimittel eingeführt.

**§. 75.** Den phosphorhaltigen Aether bereitet man, indem nach *Buchholz* 60 Theile wasserfreier Aether mit 1 Th. feingekörntem Phosphor, der schnell zwischen Druckpapier getrocknet wurde, in einem verschlossenen Gefäfse bei gewöhnlicher Temperatur 1/2 Stunde geschüttelt wird. (Erwärmung verhindert die Löslichkeit des Phosphors, und bewirkt Oxidation desselben.) Die Lösung läfst man 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, und giefst das klare Flüssige von dem ungelösten Phosphor ab. Eben so verfährt man mit gewöhnlichem Aether von 0,73 spec. Gewicht. — Die *Eigenschaften* dieser Verbindung sind: Es ist eine klare, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche neben dem Geruch von Schwefeläther den von phosphoriger Säure verbreitet, im Dunkeln leuchten die Dämpfe. — Mit siedendem Wasser in Berührung gebracht entzündet er sich. — Nach *Buchholz* löst 1 Theil wasserleerer Aether 1/80 Phosphor; gewöhnlicher Aether aber nur 1/240. Die Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von Phosphorsäure, daher sie nie lange vorräthig bereitet werden darf.

*Medicinische Anwendung.* Der phosphorhaltige Aether wird innerlich und äusserlich als Arzneimittel verwendet. Da Wasser die Verbindung zerlegt, so vermeide man, dasselbe beizumischen. Gewöhnlich glaubt man, der Phosphor sey weit löslicher in Aether, und verschreibt $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ in Aether zu lösen. Allein der Arzt erhält keine gesättigtere Verbindung als oben angegeben wurde.

### *Aetherische Iodlösung.*

*Iodhaltender Aether* (Aether iodatus). Ein Theil Iod wird in 10 Th. Aether gelöst. Eine dunkelbraune Flüssigkeit, riecht nach den Bestandtheilen.

### *Ammoniakhaltiger Aether.*

*Ammoniakhaltiger Aether* (Aether ammoniacatus) wird nach der *schwedischen Pharmacopoe* bereitet, wenn ein Gemenge von gleichen Theilen Salmiak, Kalkhydrat, Wasser und Aether bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen wird. Wasserhelle Flüssigkeit.

### *Aetherische Iodquecksilberlösung.*

*Solutio Iodeti Hydrargyrici in Aethere* nach *Magendie.* Man löst 1 Th. Quecksilberiodid (Quecksilber im Maximo) in 12 Th. Aether.

### *Aetherische Eisenchloridlösung.*

1 Theil Eisenchlorid löst sich leicht in 4 Theilen Aether. Wird wässerhaltiges Eisenchlorid mit Aether geschüttelt, so entzieht derselbe dem Wasser diese Verbindung. Die Auflösung ist goldgelb. Dem Lichte ausgesetzt wird sie farblos unter Abscheidung alles Eisens in Form von kristallinischem Eisenchlorür. Die rückständige Flüssigkeit ist reich an freier Salzsäure, sie enthält Aethylchlorür (Chlorwasserstoffsäureäther), eine andere chlorhaltige Verbindung, und giebt beim Abdampfen eine braune, harzähnliche, in Aether, nicht in Weingeist, Wasser und Terpentinöl, lösliche Masse.

### *Aethyloxid und Wasser.*

*Alkohol, Aethyloxidhydrat.* Formel: $C_4 H_{12} O_2 = AeO + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Aethyloxid | = | 468,14 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. Alkohol | = | 580,62 |

*Bildung.* Bei langer Berührung von Aether und Wasser vereinigen sich beide direkt zu Alkohol; augenblicklich geht diese Verbindung vor sich, wenn beide in dem Moment miteinander zusammentreffen, wo sie aus irgend einer andern Verbindung frei werden; namentlich geschieht dies beim Erhitzen der sauren Aethyloxidsalze mit Wasser; bei Zersetzung der neutralen Aethyloxidsalze, der Haloidverbindungen des Aethyls, mit Alkalihydraten; bei Destillation der Doppelsalze des Aethyloxids mit Kalk bei niederer Temperatur; bei der eigenthümlichen Zersetzung der Zuckerarten durch die geistige Gährung. (Siehe Anhang zu den Aethylverbindungen.)

§. 76. *Darstellung.* Durch Destillation aller der geistigen Gährung unterworfenen Flüssigkeiten erhält man einen, mehr oder weniger mit Wasser gemengten, Alkohol, dessen Gehalt durch das specifische Gewicht oder durch die gebräuchlichen Alkoholometer bestimmt wird. *Brantwein* nennt man eine alkoholhaltige Flüssigkeit, welche 50 — 52 p. c. Alkohol enthält (spec. Gewicht 0,95 — 0,94 oder 10 Grade nach *Beck*, 18° nach *Cartier*.) *Rectificirter Weingeist* mufs 66 — 70 p. c. (0,89 — 0,88 spec. Gew.), *höchstrectificirter Weingeist* 90 p. c. (0,836 — 841 spec. Gew.) Alkohol enthalten. (Diese Be-

stimmungen beziehen sich auf eine Temperatur von 60° F. = 15,55° C. = 12,44° R.) Durch wiederholte Destillationen erhält man ihn von diesen Graden der Reinheit. Ueber 90 p. c. hinaus läfst sich der Weingeist durch Destillation nicht entwässern (wenn man das darin enthaltene Wasser nicht in einen Zustand versetzt, in welchem es bei dem Siedepunkte des Alkohols seine Verdampfbarkeit verliert).

*Reinen Alkohol* erhält man durch Sättigung von 90procentigem Weingeist mit geschmolzenem Chlorcalcium und Destillation dieser Auflösung. Das Wasser bleibt in Verbindung mit Chlorcalcium zurück. Gebrannter Kalk, geglühte Pottasche können ebenfalls angewendet werden. Oder man bringt nach *Graham* zwei Schaalen, die eine mit 1 Theil Weingeist von 90 p. c., die andere mit 3 Th. gebranntem Kalk unter die Luftpumpe, exantlirt bis der Weingeist anfängt zu sieden, und überläfst das Ganze einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Füllt man eine reine Ochsen- oder Schweinsblase mit Weingeist von 90 p. c. und hängt sie über ein warmes Sandbad einige Tage auf, so findet man ihn bis zu 96—98 p. c. verstärkt. Wasser befeuchtet und durchdringt nämlich die Blase und verdunstet auf der Aussenseite, Weingeist befeuchtet sie nicht; es geht hierbei $\frac{1}{4}$ Alkohol verloren, indem durch die Poren des oberen, nicht mit Flüssigkeit gefüllten, Theils der Blase Alkoholdampf entweicht.

Der Alkohol, welcher aus Kartoffel-, Getreide- oder Wein-Brantwein dargestellt worden ist, erhält vom beigemischten sog. Fuselöl einen eigenthümlichen Beigeruch; er wird davon im Kleinen am besten durch Rectifikation über etwas Kalihydrat (*Göbel. J. L.*) oder durch Digestion des Branntweins mit grobgepulverter, frischgeglühter Holzkohle (Fichten- oder Lindenkohle) in der Kälte befreit.

**§. 77.** *Eigenschaften.* Tropfbare, leicht bewegliche, sehr dünne, wasserhelle Flüssigkeit von 0,792—0,791 (bei 16° R. = 20° C. = 68° F.) von 0,7947 (bei 12° R. = 15° C.) Siedet bei 62° R. (*Yelin* und *Fuchs*) = 77,32° C., bei 78,41 C. = 62,5° R. (*Gay-Lussac*) bei 28″ B. Bei den höchsten bis jetzt hervorgebrachten Kältegraden wird reiner Alkohol nicht fest. (Spec. Gewicht des Dampfes siehe Tabelle.) Bricht das Licht stark, leitet nicht die Elektricität. Riecht angenehm, durchdringend, wirkt stark berauschend. Leicht entzündlich, liefert beim Verbrennen, bei hinreichendem Sauerstoffzutritt, Kohlensäure und Wasser; bei Mangel an Sauerstoff setzt die Flamme Rufs ab. Der Alkohol zieht mit grofser Begierde Wasser aus der Luft an, er entzieht wasserhaltigen thierischen Materien das Wasser (sie schrumpfen zusammen: Anwendung zur Aufbewahrung anatomischer Präparate). Wasser und Alkohol verbinden sich mit einander unter Wärmeentwickelung, mit Schnee vermischt entsteht ein hoher Kältegrad, das Volumen der Mischung ist kleiner als das ursprüngliche Volumen der beiden Flüssigkeiten. Die stärkste Zusammenziehung findet statt bei dem Verhältnifs von 1 Atom Alkohol (580,625 Th.) mit 6 At. Wasser (674,88 Th.). 100 Vol. dieser Mischung enthalten 53,939 Vol. Alkohol und 49,836 Wasser. 103,735 haben sich mithin auf 100 zusammengezogen. Spec. Gewicht dieser Mischung bei 10° C. (12° R.) = 0,927.

Der Siedepunkt einer Mischung von Alkohol mit Wasser steigt mit dem Wassergehalt bis zu einer gewissen Gränze. Weingeist von 94 p. c. besitzt denselben Siedpunkt wie reiner Alkohol; Weingeist von 96—99 p. c. siedet bei einer etwas niedrigeren Temperatur, woher es kommt, dafs bei Darstellung von reinem Alkohol die ersten Portionen wasserhaltig sind, während wasserfreier später übergeht.

Ueber den Gehalt des wässerigen Weingeistes an Alkohol siehe die Tabelle am Ende des Buches.

Die *Reinheit und Güte des Weingeistes* hängt von seinem specifischen Gewicht ab. Er mufs ferner wasserklar und fuselfrei seyn (das Fuselöl entdeckt sich auch beim Zumischen von weifsem Vitriolöl, welches den fuselölhaltigen Weingeist roth färbt. — Nach *Vogel* ist Silbersolution noch empfindlicher gegen Fusel und andere ätherische Oele in Weingeist; eine solche färbt sich damit im Sonnenlicht bald roth, während ganz reiner Weingeist unverändert bleibt); überhaupt keinen Beigeruch haben, nicht sauer oder basisch reagiren, und mufs sich beim Erhitzen leicht und ohne Rückstand verflüchtigen. Branntwein wird zuweilen mit scharfen Substanzen, spanischem Pfeffer, oder betäubenden Stoffen, Kokkelshörnern u. s. w., verfälscht. Dies giebt schon der scharfe oder widerlich bittere Geschmack, besonders nach dem Verdampfen des Weingeistes, zu erkennen. Kupfergehalt entdeckt Hydrothionsäure. (Ueber einen Zinngehalt des in zinnernen Flaschen aufbewahrten Weingeistes s. Magazin für Pharmacie Bd. 31. S. 227.) *Göbel* kocht Branntwein mit Aetzkali, auf 1 Unze etwa 4 Gran, bis auf $\frac{1}{4}$ Rückstand rasch ein, übergiefst dann den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, wo sich Fuselgeruch (so wie überhaupt jeder Beigeruch des Branntweins) entwickeln wird.

Man wendet den Weingeist häufig in der Pharmacie an. Der rectificirte dient zur Bereitung der Tincturen (S. 152), geistiger Lösungen (S. 150), der geistigen Wässer (S. 178) und aromatischen Geister (S. 179) u. s. w. Der höchst-rectificirte wird zu ähnlichen Zwecken benutzt, zu Lösungen reiner Harze, Oele, Darstellung der Aetherarten u s. w. — Absoluter Weingeist wird zur Darstellung einiger organischen Alkalien, und als Reagens (auf die Aechtheit des Ricinusöls u. s. w.) gebraucht.

Der Weingeist verschluckt, wie das Wasser, mehrere Gasarten. — Absoluter Alkohol löst etwas Phosphor, $\frac{1}{240}$, und Schwefel $\frac{1}{200}$. Die Verbindungen sind nicht officinell. *Buchner* schlägt aber die Phosphorlösung anstatt des phosphorhaltigen Aethers vor (Repert. für die Pharmacie Bd. 9. S. 368).

### *Weingeist und Ammoniak.*

§. 78. Weingeist absorbirt viel Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur. — Ein Gemisch von 1 Theil Salmiakgeist und 2 Th. höchst-rectificirtem Weingeist ist der officinelle *weinige Salmiakgeist* (*Liquor Ammoniaci vinosus*, Spirit. sal. Ammoniac. vinos.)

### *Weingeist und Iod.*
### *Iod-Tinktur.* (*Tinctura Iodi.*)

§. 79. Der Weingeist löst Iod schon bei gewöhnlicher Temperatur in bedeutender Menge. — Zum pharmaceutischen Gebrauch werden 48 Gran Iod in einer Unze durch Schütteln gelöst. — Eine dunkelbraune Tinktur. Riecht nach Iod, schmeckt widerlich herb nach Iod. — Zusatz von viel Wasser scheidet den gröfsten Theil Iod wieder ab. Verwandelt sich mit der Zeit zum Theil in Hydriodnaphtha.

*Anwendung.* Innerlich, aber mit Vorsicht. Wirkt leicht giftig.

*Weingeist und Kali.*
*Kalitinktur (Tinctura kalina.).*

*Synonyme.* Scharfe oder tartarisirte Spiefsglanztinktur, Weinsteinsalz-Tinktur (Tinctura Antimonii acris seu tartarisata, Tinctura salis Tartari).

*Basilius Valentinus* kannte schon im 15ten Jahrhundert die tartarisirte Spiefsglanztinktur, welche mit der von *Hoffmann* 1722 eingeführten scharfen Spiefsglanztinktnr übereinkommt. — Man bereitete sie durch Digeriren des Rückstandes, welcher beim Verpuffen von gleichen Theilen Salpeter und Spiefsglanzmetall erhalten wird, mit Alkohol. Da jedoch hiebei vom Alkohol keine Antimontheile, sondern nur Kali aufgenommen wird, so löst man jetzt letzteres geradezu in Weingeist. (Vergl. jedoch hierüber *Hermbstädt* im Berliner Jahrbuch der Pharmacie Bd. 32. S. 43. und *Klauer* Ann. d. Pharm. XIV. S. 270.)

§. 80. Die Kalitinktur bereitet man, indem 1 Theil trocknes Aetzkali mit 6 Theilen höcht-rectificirtem Weingeist in gelinder Wärme digerirt wird, bis sich nichts mehr löst. Gutes geschmolzenes Aetzkali löst sich in Weingeist schon durch blofses Schütteln in einigen Stunden unter beträchtlicher Erwärmung. Man wendet aber bei Bereitung der Kalitinktur Wärme an, um ihr Farbe zu geben, was unnöthig und im Grunde zweckwidrig ist. Die klare Flüssigkeit wird vom Bodensatz abgegossen und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. — Es ist eine hellbräunliche Flüssigkeit, die mit der Zeit immer dunkler wird (indem das Kali zerlegend auf den Weingeist wirkt, wodurch Aldehydharz, Essigsäure und Ameisensäure erzeugt wird); riecht nach Weingeist, schmeckt und wirkt sehr ätzend alkalisch. — Die Bestandtheile erhellen aus dem Angegebenen.

Die *Güte* der Tinktur besteht in ihrem Gehalt an Alkohol und Aetzkali. Ersteren giebt der Geruch, die Entzündlichkeit u. s. w. zu erkennen, letzteres wird ausser dem Geschmack (indem man die Tinktur mit viel Wasser verdünnt) durch Säurezusatz bestimmt, von welchen die gehörige Menge neutralisirt werden mufs. Die Farbe allein entscheidet nichts.

*Anwendung.* Die Spiefsglanztinktur wird, mit vielem Wasser verdünnt, innerlich gegeben. Sie verträgt keine Säuren und zerlegt fast alle Salze, ausgenommen kalihaltige.

Gegen *Natron* verhält sich der Weingeist wie gegen Kali. Die Verbindung ist nicht officinell.

Die *erdigen Alkalien* (S. 197) sind schwerlöslich oder unlöslich in Weingeist.

§. 81. Der Weingeist absorbirt ferner die meisten Gase, ähnlich dem Wasser. Er nimmt von manchen weit mehr auf als das Wasser, z. B. von Sauerstoff, Stickoxidul, Kohlensäure, ölbildendem Gas u. s. w. Er löst ferner viele Salze. Von den anorganischen sind (bis auf einfach kohlensaures Kali) alle an der Luft zerfliefsliche in Weingeist leichtlöslich (Scheidung derselben von andern durch Weingeist); ferner die Schwefellebern. — Der absolute Alkohol geht nach *Graham* mit mehreren in demselben leichtlöslichen Salzen feste kristallisirbare Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen ein, ähnlich wie Wasser als Hydrat- und Kristallisations-Wasser, und bildet damit *Alkoholate.* (Vergl. Magaz. f. Pharm. Bd. 28. S. 337.) Doch sind diese Verbindungen meistens leicht zerlegbar. — Die meisten organischen Säuren sind in Weingeist löslich. Sehr viele

organischsaure Salze mit anorganischen Salzbasen, auch solche, die nicht zerfliefslich sind, lösen sich leicht in Weingeist. — Mehrere Lösungen der Art sind officinell, wie die Lösung der Oelnatron-Seife in Weingeist, *Seifenspiritus* (*Spiritus saponis*), der Talgseife in Alkohol, *Opodeldoc*. — Die Vorschriften zur Bereitung dieser Lösungen sind in den Dispensatorien. Der Weingeist ist das beste Lösungsmittel der Aetherarten, der ätherischen Oele und der meisten Harze. In geringerer Menge löst er die Fette. Der wässerige Weingeist löst die Fette nicht, dagegen löst er leicht den sogenannten Extractivstoff, welcher zuweilen (im unreinen Zustande?) in absolutem Weingeist unlöslich ist; ferner den Zucker u. s. w. Alkohol löst ferner mehrere stickstoffhaltige indifferente Stoffe, wie Piperin, Caffein u. s. w., und alle organische Salzbasen.

### *Aether und Weingeist.*
### *Aetherhaltiger Weingeist (Spiritus vini aethereus).*

*Synonyme.* Schwefeläther-Weingeist, *Hoffmann's* schmerzstillende Flüssigkeit, *Hoffmännische* Tropfen (Spiritus sulphurico-aethereus, Liquor anodinus mineralis *Hoffmanni*).

Die Geschichte des Schwefelätherweingeistes fällt mit der des Aethers zusammen. *Hoffmann*, der in der ersten Hälfte des 18ten Jahrhunderts lebte, trug vieles zu seiner Bekanntmachung bei. Daher er nach ihm benannt wurde.

§. 82. Den ätherhaltigen Weingeist erhält man am einfachsten durch Vermischen von 3 Theilen fuselfreiem Weingeist mit 1 Theil Aether. Auch bereitet man ihn durch Destillation eines Gemisches von 1 Theil Vitriolöl und 4 Theilen Weingeist, wobei man wie bei der Aetherbereitung nach älterer Angabe verfährt. Das Destillat wird auf die beim Aether angegebene Art gereinigt und rectificirt.

§. 83. Die *Eigenschaften* des ätherhaltigen Weingeistes sind denen des Aethers ähnlich, nur riecht und schmeckt er etwas weniger nach Aether, zugleich nach Weingeist, ist etwas weniger flüchtig; mit gleichen Theilen Wasser vermischt scheidet er etwas Aether ab, in jedem gröfsern Verhältnifs ist er mit Wasser ohne Trübung mischbar. Sein spec. Gewicht beträgt 0,820 bis 0,825.

Seine *Prüfung* erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Er mufs rein nach Aether und Weingeist, nicht fuselig oder schwefelicht riechen, nicht Lackmus röthen. Mit Wasser vermischt darf er nicht milchig werden, und schweres Oel absondern; mufs sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig verflüchtigen. Wird er mit seinem gleichen Volumen essigsaurer Kalilösung (aus gleichen Theilen Salz und Wasser bereitet) geschüttelt, so mufs sich der vierte Theil als Aether absondern.

Die Hoffmännischen Tropfen werden wie der Aether angewendet.

### *Aether, Weingeist und Eisenchlorid.*
### *Eisenchloridhaltiger Aetherweingeist (Spiritus vini aethereus martiatus).*

*Synonyme:* Eisenhaltiger schmerzstillender Liquor, *Bestuscheff's* Nerventinktur, *de Lamotte's* Goldtropfen (Spiritus sulphurico-aethereus martiatus, Liquor anodinus martiatus, Tinctura tonico-nervina *Bestuscheffi*).

Diese Composition wurde 1725 von *Bestuscheff* erfunden und als Geheimmittel verkauft. *De Lamotte* erhielt das Geheimnifs von einem Laboranten bei *Bestuscheff*, und verbreitete es in Frankreich. Man glaubte lange, die Tinktur sey goldhaltig, bis die russische Kaiserin *Katharina* das Geheimnifs den Erben Bestuscheff's abkaufte und die Bereitung bekannt machen liefs. Die Originalvorschrift ist äusserst umständlich und langwierig. *Klaproth*, *Bucholz*, *Trommsdorff* u. A. verbesserten und vereinfachten die Darstellung dieses Mittels.

§. 84. Der eisenchloridhaltige Aetherweingeist wird am einfachsten auf folgende Art bereitet. Gleiche Theile an der Luft zerflossenes Eisenchlorid (Eisenöl) und Aether werden 1 bis 2 Stunden anhaltend geschüttelt und die wässerige Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter von dem eisenhaltigen Aether getrennt. Oder man löst 1 Theil wasserfreies oder wasserhaltiges kristallisirtes Eisenchlorid in 4 Th. Aether durch anhaltendes Schütteln, und trennt die durch Absetzen klar gewordene Flüssigkeit von dem Ungelösten. Dieser, auf eine oder die andere Art erhaltene Eisenchlorid haltende Aether wird mit 2 Theilen Weinalkohol vermischt, und in verschlossenen, weifsen, etwas hohen, engen Gläsern so lange den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis die Flüssigkeit ganz entfärbt und völlig wasserklar ist.

*Erklärung.* Die entfärbte Auflösung enthält die Produkte, welche durch die gegenseitige Zersetzung des Eisenchlorids mit Aether entstehen (s. ätherische Eisenchloridlösung). Durch den zugesetzten Weingeist wird eine Portion Eisenchlorür in Auflösung behalten.

§. 85. Die *Eigenschaften* des eisenchloridhaltigen Aetherweingeistes sind: Er ist, frisch bereitet, eine farblose Flüssigkeit, erhält aber mit der Zeit, an einem dunkeln Orte aufbewahrt, wenn das Gefäfs öfters geöffnet wird, eine schöne goldgelbe Farbe; hat neben dem ätherischen einen starken eisenhaften Geschmack; verhält sich sonst wie ätherhaltiger Weingeist. — *Bestandtheile:* Eisenchlorür, Aether, Weingeist und etwas Salzäther (Aldehyd).

*Prüfung auf seine Reinheit und Güte.* Er mufs entweder wasserhell oder goldgelb, nicht braungelb, gefärbt seyn; darf keinen ocherartigen Bodensatz fallen lassen, welches der Fall ist, wenn er nicht dem Lichte ausgesetzt wurde, und keine freie Salzsäure enthält. Der Geschmack desselben mufs ätherisch und herb eisenhaft, nicht sauer, seyn; wässerige Alkalien, damit geschüttelt, müssen einen weifsen oder schmutzig blaugrünen, keinen gelben, Niederschlag veranlassen. Hydrothionsäure darf ihn, wenn er mit wenig Säure versetzt wurde, nicht dunkel färben.

*Medicinische Anwendung.* Der eisenchloridhaltige Aetherweingeist wird innerlich in Tropfen, auch Mixturen beigemischt, gegeben. Darf nicht mit Substanzen vermischt werden, welche mit Chlor unlösliche Verbindungen bilden und die Eisenoxidsalze zerlegen.

Die Lösung des *Sublimats* in *Aether* wird auch als Arzneimittel angewendet.

Der Aether löst auch andere Chlormetalle, wie Chlorzink, Chlorgold u. s. w. Bis jetzt ist sonst keine derartige Verbindung officinell. Sie lassen sich aber, wenn sie verordnet werden, am einfachsten durch unmittelbares Lösen des Chlormetalls in Aether darstellen. Insofern nämlich diese Verbindungen in Aether löslich sind.

§. 86. Der Aether löst ferner viele Substanzen, welche in Weingeist löslich sind, wie einige organische Säuren, Essigsäure, Gallussäure, Benzoesäure, Oel- und Talg-Säure; ätherische Oele und Fette, Wachs, viele Harze; mehrere in Weingeist lösliche Harze (sogenannte Halbharze?) sind in Aether unlöslich, dagegen andere, die in Weingeist unlöslich sind, sich in Aether lösen. Auch manche organische Salzbasen sind in Aether löslich, andere darin unlöslich. Dient darum zur Ausscheidung derselben und zur Trennung der löslichen von den unlöslichen.

Die Säuren zerlegen das Hydrat des Aethers (den Alkohol); die Sauerstoffsäuren, indem sie sich mit dem Aether verbinden, die Wasserstoffsäuren, indem sie den Aether (das Aethyloxid) zerlegen; in dem erstern Falle entstehen saure Salze, in dem andern Verbindungen des Aethyls mit den Radikalen der Wasserstoffsäuren. Mit Kalium und Natrium zusammengebracht, wird das Hydratwasser des Alkohols zerlegt, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es entsteht Kalium- und Natriumoxid, die mit dem Aether kristallisirbare Verbindungen bilden.

### *Aethyl und Chlor.*

*Aethylchlorür.* Formel: $C_4 H_{10} Cl_2 = Ae, Cl_2$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Aethyl | = 368,14 |
| 1 Aeq. Chlor | = 442,65 |
| 1 At. Aethylchlorür | = 810,79 |

*Synon.* Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther oder leichte Salznaphta (Aether hydrochloricus, muriaticus, Naphta muriatica).

*Bildung.* Entsteht überall, wo Salzsäure mit Alkohol oder Aether zusammenkommt, ferner bei Destillation vieler leicht zersetzbarer Chloride, wie Antimonchlorür und -Chlorid, Zinnchlorid, Platinchlorid mit Alkohol etc.; in den letzteren Fällen ist dem Aethylchlorür stets Aldehyd beigemischt; bei Destillation von Salzsäure mit essigsaurem, oxalsaurem und anderen Aethyloxidsalzen.

§. 87. *Darstellung.* Man sättigt Alkohol mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und destillirt im Wasserbade. Das übergehende Produkt wird durch eine Röhre in eine zweihalsige Flasche geleitet, welche etwas Wasser enthält und mit Wasser von 20 — 25° umgeben ist; die andere Oeffnung steht mittelst einer zweiten Röhre mit einem mit Eis umgebenen Kühlapparat in Verbindung. Oder man giefst in einen Destillirapparat eine Mischung von 3 Theilen Schwefelsäure-Hydrat und 2 Theilen Alkohol auf 4 Th. geglühtes Kochsalz, und verfährt auf dieselbe Weise. Wenn man das erhaltene Produkt in der mit Eis umgebenen Flasche, worin es aufgefangen wurde, eine Zeitlang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung läfst, so wird das Aethylchlorür wasser- und weingeistfrei; man giefst es nach 24 Stunden in kleine wohlzuverschliefsende Glasgefäfse ab, die man auf dem Stöpsel stehend aufbewahrt.

§. 88. *Eigenschaften.* Farblose Flüssigkeit, von durchdringend gewürzhaft, etwas knoblauchartigem Geruch, von

0,874 spec. Gewicht bei 5°, siedet bei 11°, röthet nicht Lackmus, löst sich in 24 Th. Wasser, die Auflösung schmeckt kühlend gewürzhaft, trübt nicht salpetersaures Silberoxid, leicht entzündlich, mit leuchtender Flamme, mit grünem Saum und Ausstofsung von Salzsäuredämpfen verbrennend; zerlegt sich, durch eine glühende Röhre geleitet, in gleiche Raumtheile ölbildendes Gas und Salzsäure, sein Dampf mit Chlorgas gemischt, zuerst 24 Stunden im Dunkeln gelassen, sodann dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird davon zersetzt in Kohlenstoffchlorid ($C_4 Cl_{12}$) und Salzsäure (*Laurent*). Mit Alkalihydraten längere Zeit in Berührung, zerlegt er sich in Chlormetall und in Aethyloxidhydrat (Alkohol). Mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar.

### *Aethyl und Brom.*

### *Aethylbromür.* $Ae\,Br_2$.

*Synon.* Bromwasserstoffsäureäther. Von *Serullas* entdeckt.

*Darstellung:* Man löst 1 Th. Brom in 4 Th. Alkohol, bringt diese Auflösung in eine tubulirte Retorte, welche mit einem guten Kühlapparat in Verbindung steht, und setzt nun $\frac{1}{8}$ von dem Gewichte des Broms Phosphor hinzu. Nachdem die starke Wärmeentwickelung bei der Auflösung des Phosphors nachgelassen hat, destillirt man in gelinder Wärme. Zusatz von Wasser zu dem Destillate scheidet den Aether ab. *Eigenschaften:* Farblose, wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit, von durchdringend ätherartigem Geruch und Geschmack, schwerer wie Wasser, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, durch Berührung mit Wasser nicht zersetzbar.

### *Aethyl und Iod.*

### *Aethyliodür.* $Ae\,I_2$.

*Synonyme.* Iodwasserstoffäther. Entdeckt von *Gay-Lussac.*

*Darstellung:* Beim Sättigen von Alkohol mit Iodwasserstoffsäure und Destillation, oder durch Anwendung von Iodphosphor und Alkohol, wie bei der vorhergehenden Darstellung, wird diese Verbindung erhalten. *Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit, von durchdringend ätherartigem Geruch; siedet für sich bei 71,5°, mit Wasser zum Aufwallen erwärmt steigt die Temperatur desselben nicht über 64,8° C.; spec. Gewicht bei 22,3° = 1,9206; schwierig entzündlich, (sein Dampf, durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet, wird zersetzt in Kohle, Iod und einen neuen, nicht untersuchten Körper, welcher Iod und Kohlenstoff enthält, wenig flüchtig und in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich ist.) Das Aethyljodür benetzt nicht Glas, wird bei der Einwirkung der Luft roth, unter Absatz von Iod. Mit Alkohol und Aether mischbar.

Bei der Bildung des Aethyl-Bromürs und -Iodürs mit Brom- oder Iod-Phosphor zerlegt sich das letztere mit dem Wasser des Aethyloxidhydrats in eine Phosphorsäure und Brom- und Iodwasserstoffsäure, die, mit dem Aether des Alkohols im Entstehungsmoment zusammenkommend, sich damit in Wasser und in die Haloide des Aethyls zerlegen, oder der Phosphor oxidirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Aethers und giebt ein Aequivalent Brom oder Iod an das Aethyl ab. 3 At. Alkohol mit 1 At. Phosphoriodür werden in letzterem Falle geben 1 At. Phosphorigesäurehydrat und 3 At. Aethyljodür $3AeO$, $3aq + P_2I_6 = 3Ae\,I_2 + P_2O_3 + 3aq$.

### *Aethyl und Schwefel.*

### *Aethylsulfür.* $AeS$.

*Schwefelwasserstoffsäureäther.* Soll sich nach *Döbereiner* bilden beim Auflösen von Schwefeleisen in Alkohol, der mit salzsaurem Gas gesättigt

ist. Beim Zusatz von Wasser wird er aus der Flüssigkeit gefällt. Nach *Löwig* soll er durch Destillation von trocknem Schwefelkalium (KS), Schwefelbarium (BaS) mit ätherschwefelsaurem Kali entstehen. Da aber beide Chemiker keine der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers angeben (spec. Gewicht, Siedepunkt etc.), und seine chemischen sehr ähnlich der folgenden Verbindung sind, so bedarf ihre Existenz einer weiteren Bestätigung.

## *Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff, Mercaptan.*

Entdeckt von *Zeise*. Formel: AeS, $SH_2$.

*Darstellung.* Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Aethyloxidkalk, von 1,28 spec. Gewicht, vermischt man mit einer Kalilauge von gleicher Stärke, die man vorher mit Schwefelwasserstoffsäure vollkommen gesättigt hat und destillirt im Wasserbade mit sorgfältiger Abkühlung. Das erhaltene Destillat wird beim Vorhandenseyn von freiem Schwefelwasserstoff, Weingeist und Wasser durch Rectifikation über etwas Quecksilberoxid und Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt.

*Eigenschaften.* Farblose, ätherartige, wasserklare, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringend unangenehmem, zwiebelartigem Geruch, siedet bei 36°,2 (nach *Zeise* bei 62—63°), von 0,842 spec. Gewicht bei 15°, von 0,835 bei 21°; höchst entzündlich mit blauer Flamme verbrennend, mit Weingeist und Aether mischbar, in Wasser in geringer Menge löslich, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, erstarrt bei einem hohen Kältegrad zu einer blätterig kristallinischen Masse. Schwefel, Phosphor und Iod lösen sich darin auf.

Der chemische Charakter dieser Verbindung ergiebt sich aus ihrer Constitution; es ist die dem Alkohol correspondirende Schwefelverbindung

Alkohol $= AeO + OH_2$
Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff $= AeS + SH_2$

Wie in den Hydraten von Basen spielt in dem Alkohol das Hydratwasser die Rolle einer schwachen Säure; in dem Mercaptan ist dieses Wasser durch seine correspondirende Schwefelverbindung, durch Schwefelwasserstoffsäure, ersetzt.. Beim Zusammenbringen von Schwefeläthyl-Schwefelwasserstoff mit Metalloxiden wird der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ersetzt durch ein Aequivalent von Metall, es entstehen Schwefelmetalle, welche mit dem Aethylsulfür festere oder schwächere Verbindungen eingehen. Es entstehen analoge Verbindungen, wenn der Schwefelwasserstoff (die Säure) darin ersetzt wird durch correspondirende saure Sulfide, aber die Verbindungsfähigkeit der Basis (des Aethylsulfürs) mit den Schwefelmetallen, welche den Schwefelwasserstoff ersetzen sollen, nimmt in dem nämlichen Verhältnifs ab, als der Charakter derselben sich mehr dem der Basen selbst nähert. Kali und Natronhydrat haben auf Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff keine bemerkbare Einwirkung, Quecksilber- und Goldoxid werden davon unter heftiger Wärmeentwickelung in Schwefelmetalle verwandelt, die eine salzartige Verbindung mit dem Schwefeläthyl bilden; sie werden, mit Ausnahme des Aethylsulfür-Goldsulfids, durch Schwefelwasserstoffsäure, als dem stärkeren sauren Sulfid, wieder zerlegt, indem dieses unter Abscheidung von Schwefelmetall an seine Stelle tritt.

*Bildung.* Schwefelsaurer Aethyloxid-Kalk zerlegt sich mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in schwefelsaures Kali, schwefelsauren Kalk und Schwefeläthyl-Schwefelwasserstoff. Das Kalium in dem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium tritt an die Stelle des Aethyls in dem schwefelsauren Aethyloxid-Kalk, das Aethyl nimmt seinen Platz in der ersten Verbindung ein.

Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium und schwefelsaures Aethyloxid-Kalk
$SH_2 + SK \qquad 2SO_3 + AeO + CaO$
geben
Schwefelwasserstoff, Schwefel-Aethyl und schwefelsaures Kali und Kalk
$SH_2 + SAeO \qquad 2SO_3 + KO + CaO$

### *Verbindungen des Schwefeläthyls.*

Sie werden im Allgemeinen gebildet durch direktes Zusammenbringen der wässerigen oder weingeistigen Lösung des Aethylsulfür-Schwefelwasserstoffs mit den entsprechenden Metalloxiden, mit deren Chloriden oder mit ihren Sauerstoffsalzen. Der Sauerstoff des Metalloxids verbindet sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, damit Wasser bildend, während das Metall an seine Stelle tritt. Die Verbindungen des Aethylsulfürs mit Kalium- und Natrium-Sulfür können nur durch direktes Zusammenbringen von Kalium und Natrium mit Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff gebildet werden, es entwickelt sich in diesem Falle Wasserstoffgas und es entstehen weifse kristallinische Verbindungen von Aethylsulfür mit Schwefelkalium oder -Natrium, die durch Wasser augenblicklich wieder in Kali und Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

Alle Verbindungen des Aethylsulfürs mit Schwefel-Blei, -Kupfer, -Quecksilber, -Gold sind unzerlegbar durch Alkalien und die meisten Säuren; sie sind im Wasser unlöslich.

*Aethylsulfür-Schwefelblei, Bleimercaptid.* AeS, PbS. Citrongelbe Nadeln und Blättchen.

*Aethylsulfür-Schwefelquecksilber, Quecksilbermercaptid.* AeS, HgS. Weifse, kristallinische, fettig anzufühlende Masse, schmelzbar bei 85—87° zu einer klaren Flüssigkeit, löslich in siedendem Alkohol und daraus kristallisirbar, wird bei der trocknen Destillation zersetzt unter Bildung von Zinnober, metallischem Quecksilber und einer farblosen, flüchtigen, nicht untersuchten Flüssigkeit.

*Aethylsulfür-Schwefelgold.* AeS, $Au_2S$. Farbloser, dicker, gallertartiger Niederschlag. Liefert bei der Destillation eine farblose, nicht untersuchte Flüssigkeit, unter Abscheidung von sehr wenig Schwefel und metallischem Gold.

### *Aethylsulfid.*

Bei Destillation von höheren Schwefelungsstufen des Kaliums (namentlich $KS_5$) und Bariums mit schwefelsaurem Aethyloxid-Kali erhält man neben Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff, einen andern, bei weitem weniger flüchtigen, Körper, den *Zeise Thialöl* nennt, und von welchem er es wahrscheinlich gemacht hat, dafs es eine Verbindung des Aethyls mit 3 At. Schwefel ist.

### *Aethylselenür.*

Soll nach *Löwig* durch Destillation von Selenkalium mit schwefelsaurem Aethyloxid-Kali gebildet werden können.

### *Aethylcyanür.*

*Cyanwasserstoffsäureäther.* Ae, $Cy_2$. Entdeckt von *Pelouze.* Man unterwirft ein trocknes Gemenge von gleichen Theilen schwefelsaurem Aethyloxidkali mit Cyankalium einer gelinde steigenden Wärme. Das erhaltene Produkt wird bei gelinder Wärme über Chlorcalcium rectificirt. *Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Knoblauchgeruch, siedet bei 82°; spec. Gewicht 0,7; wird durch Quecksilberoxid, nicht durch Alkalien, zerlegt; sehr giftig, brennbar, mischbar mit Alkohol und Aether, löslich in geringerer Menge in Wasser. *Bildung:* Das Aethyloxid in dem schwefelsauren Aethyloxidkali zerlegt sich mit Cyankalium in Kali, was sich mit der Schwefelsäure verbindet, und Aethylcyanür, was überdestillirt.

### *Aethylschwefelcyanür.*

Bei Destillation von Schwefelcyankalium mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol erhält man eine unerträglich riechende, schwere, ölartige Flüssigkeit, während im Rückstand schwefelsaures Kali und Ammoniak bleibt. Diese Flüssigkeit scheint frei von Stickstoff, nemlich einer Cyanverbindung, zu seyn.

### *Aethyloxidsalze.*

§. 89. Das *Aethyloxid* (der Aether) bildet mit den Säuren *saure* und *neutrale Salze*. In Beziehung auf seine Fähigkeit, die Säuren zu neutralisiren, folgt es den allgemeinen Gesetzen der Sättigungscapacität der Säuren.

Die *neutralen Aethyloxid-Salze* sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie unterscheiden sich von den anorganischen Salzen dadurch, dafs die Säure oder das Aethyloxid bei gewöhnlicher Temperatur darin nicht ersetzbar sind durch andere Säuren oder durch Metalloxide, wenn sie mit andern anorganischen Salzen vermischt werden. (Oxalsaures Aethyloxid giebt mit einer weingeistigen Auflösung von Chlorcalcium keinen Niederschlag von oxalsaurem Kalk etc.)

§. 90. Bei Berührung mit den Hydraten der Alkalien werden sie bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, zerlegt, indem sich das Alkali mit der Säure verbindet; der freigewordene Aether vereinigt sich in diesem Falle mit dem Hydratwasser des Alkali's zu Alkohol.

§. 91. Manche von diesen neutralen Salzen werden durch Alkalien und Metalloxide nur zur Hälfte zersetzt, so dafs sich Doppelsalze bilden, welche Aethyloxid und eine metallische Basis enthalten. Alle bis jetzt bekannten Doppelsalze dieser Art sind im Wasser löslich, sie besitzen in Beziehung auf den Zustand der einen Base des Aethyloxids den nemlichen Charakter wie die neutralen Salze, so dafs also die Säuren durch die gewöhnlichen Reactionen, welche den anorganischen Verbindungen angehören, nicht nachgewiesen werden können. Sie sind in diesem Verhalten ähnlich den Doppelsalzen, welche Chromoxid und andere Basen mit Kleesäure bilden, in welchen die Kleesäure, z. B. durch Kalksalze, nicht angezeigt wird. In diesen Doppelsalzen läfst sich das Metalloxid vertreten durch andere Metalloxide, es kann denselben durch stärkere Affinitäten entzogen werden, in diesem Falle wird es ersetzt durch ein Aequivalent von Wasser, und es entstehen die sogenannten sauren Aethyloxidsalze.

Die *sauren Aethyloxidsalze* besitzen im concentrirten Zustande eine gewisse Beständigkeit; sie lassen sich auf 100° erhitzen ohne Veränderung, manche davon, deren Säuren nicht oder nur wenig flüchtige Hydrate bilden, zerlegen sich bei einer höheren Temperatur in Aether, der sich abscheidet, und in das Hydrat der Säure, was zurückbleibt; werden diese sauren Salze mit vielem Wasser verdünnt, so zerlegen sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller in der Wärme, es entsteht ein Hydrat der Säure und der sich abscheidende Aether vereinigt sich mit Wasser zu Weingeist.

§. 92. Wird concentrirtes saures schwefelsaures Aethyloxid mit Lösungen der Hydrate vieler andern Säuren erwärmt, so ist es meistens der Fall, dafs sich diese andern Säuren mit dem Aethyloxid des sauren Salzes verbinden zu einem neutra-

len Salz, während ein Hydrat der Schwefelsäure zurückbleibt. (Schleimsäure, Oelsäure, Talgsäure, mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol giebt schleimsaures, ölsaures, talgsaures etc. Aethyloxid.)

**§. 93.** Werden die concentrirten sauren Aethyloxidverbindungen mit andern Salzen der Destillation unterworfen, deren Säuren flüchtig sind und flüchtige Verbindungen mit Aethyloxid bilden, so verbindet sich die Säure des Aethyloxidsalzes mit der Basis des andern Salzes und das Aethyloxid geht in Verbindung mit der flüchtigen Säure über; auf diesem Wege werden alle neutralen Aethyloxidsalze mit flüchtigen Säuren dargestellt. (Saures schwefelsaures Aethyloxid mit essigsaurem Kali, ameisensaurem Kali, der Destillation unterworfen, giebt neutrales essigsaures, ameisensaures Aethyloxid etc. und saures schwefelsaures Kali.)

**§. 94.** Die *neutralen Doppelsalze des Aethyloxids*, wenn sie mit manchen Säuren erhitzt oder der Destillation unterworfen werden, zerlegen sich in ein saures Salz mit metallischer Basis, was zurückbleibt, während der Aether mit der zugesetzten Säure eine Verbindung bildet. (Schwefelsaures Aethyloxid-Kali giebt mit Oenanthsäurehydrat, Essigsäurehydrat, erwärmt, önanthsaures, essigsaures Aethyloxid und im Rückstand saures schwefelsaures Kali.)

Benzoylchlorid zerlegt sich, mit Alkohol erwärmt, auf Kosten seines Hydratwassers in Salzsäure und in Benzoesäure, die sich mit dem freiwerdenden Aethyloxid zu neutralem benzoesaurem Aethyloxid vereinigt.

## *Aethyloxid und Schwefelsäure.*

### *Saures schwefelsaures Aethyloxid. Aetherschwefelsäure.*

Formel: $2SO_3$, AeO.

| | |
|---|---|
| 2 At. Schwefelsäure | = 1002,33 |
| 1 At. Aethyloxid | = 468,14 |
| 1 At. saures schwefelsaures Aethyloxid | = 1470,47 |

Die *neutrale* Verbindung des Aethyloxids mit Schwefelsäure ist unbekannt. Die *saure* Verbindung, bekannt unter dem Namen *Wein-* oder *Aetherschwefelsäure*, erhält man direkt, wenn man Aetherdampf in Schwefelsäurehydrat leitet, solange derselbe noch aufgenommen wird. Wird diese Mischung nach einigen Stunden mit Wasser vermischt, so scheidet sich der unverbundene Aether ab, ein anderer bleibt in Verbindung mit Schwefelsäure. Das wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloxid entsteht am leichtesten und in gröfster Menge beim Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Alkohol.

Hierbei zerlegt die Schwefelsäure den Alkohol, indem sie sich mit dem Aether verbindet; der Wassergehalt des Alkohols und der Schwefelsäure bleibt mit dem gebildeten sauren schwefelsauren Aethyloxid vereinigt.

*a)* Man hat die Erfahrung gemacht, dafs Schwefelsäurehydrat, welches mit 55 p. c. Wasser (1 At. wasserfreie Säure auf 4 At. Wasser) verdünnt worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur diese Zersetzung nicht bewirkt, dafs sie hingegen erfolgt, wenn diese Mischung zum Sieden erhitzt wird.

*b)* Man hat ferner gefunden, dafs beim Erkalten dieser Mischung die Menge des gebildeten sauren Aethyloxidsalzes wieder abnimmt, dafs bei Verdünnung derselben mit Wasser das saure Salz eine weitere Zerlegung erfährt.

*c)* In diesem Falle scheidet sich das Aethyloxid wieder von der Säure ab, es vereinigt sich wieder mit Wasser zu Alkohol.

*d)* Eine Mischung von 9 Th. Schwefelsäurehydrat mit 5 Th. Weingeist von 85 p. c. Alkoholgehalt, welche bis auf ihren Siedepunkt erhitzt wor-

den ist, enthält genau die Bestandtheile von 2 At. wasserfreier Schwefelsäure, 1 At. Aether, oder von 1 At. wasserfreiem saurem schwefelsaurem Aethyloxid mit 4 At. Wasser.

Nach der gewöhnlichen Annahme zerlegen sich die 2 At. Schwefelsäurehydrat mit 1 At. Alkohol in der Weise, dafs nur die Hälfte der ersteren eine Verbindung eingeht mit Aether, so dafs demnach eine verdünnte Schwefelsäure mit 4 At. Wasser und auf der andern Seite wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloxid entsteht, es wäre ferner hiernach die Hälfte des Alkohols frei in der Mischung. Beide Voraussetzungen sind gänzlich unstatthaft.

*e)* Wenn nemlich das saure schwefelsaure Aethyloxid seinen Doppelsalzen analog zusammengesetzt ist (s. §. 91.), so mufs neben dem Aethyloxid noch eine gewisse Menge Wasser die Stelle eines zweiten Atoms Basis vertreten; man hat ferner aus dem Verhalten der Aethermischungen bei der Destillation Grund zu glauben, dafs das saure schwefelsaure Aethyloxid zum Wasser eine ebenso grofse Verwandtschaft besitzt, als die Schwefelsäure selbst, die einen seiner Bestandtheile ausmacht. In diesem Falle müfste aber die Mischung eine wasserhaltige Schwefelsäure mit weniger als 4 At. Wasser enthalten, und eine solche kann neben freiem Alkohol nicht bestehen ohne ihn zu zerlegen, d. h. saures schwefelsaures Aethyloxid zu bilden (siehe *a*).

*f)* Eine Mischung von 100 Th. Schwefelsäurehydrat, 48 Th. Alkohol und $18\frac{1}{2}$ Th. Wasser (2 At. Schwefelsäure, 1 At. Aether und 6 At. Wasser) siedet z. B. bei 140°. Wäre darin nur die Hälfte der Schwefelsäure als wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloxid vorhanden, so müfste ein Hydrat der Schwefelsäure mit 6 At. Wasser neben freiem Alkohol sich vorfinden; eine bis zu diesem Punkt verdünnte Säure kocht aber schon bei 106°.

*g)* Leitet man durch diese beiden Mischungen einen Strom von trocknem Chlorgas, so wird keine Salzsäure gebildet. Da nun der freie Alkohol bei 78° C. siedet und durch Chlor augenblicklich zerlegt wird in Salzsäure und in chlorhaltige Produkte, da die Aethyloxidsalze hingegen durch Chlor keine Veränderung erfahren, so geht aus diesem Verhalten hervor, dafs diese Mischung keinen freien Alkohol enthält. Da nun ferner sich in dieser Mischung Aether und Schwefelsäure in dem Verhältnifs befinden, wie in dem sauren schwefelsauren Aethyloxid, so folgt daraus, dafs sie keine freie Schwefelsäure enthalten kann, dafs sie also als eine Verbindung von saurem schwefelsaurem Aethyloxid mit Waser betrachtet werden mufs.

*h)* Ueber die Temperatur von 140° erwärmt zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxid in dieser Mischung in Aether und Wasser, welche überdestilliren, es entsteht ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, indem der Aether Gaszustand annimmt. Wird derselben *Schwefelsäurehydrat* zugesetzt, so mufs die Temperatur auf 150—160° gesteigert werden, ehe diese Zersetzung erfolgt. Bei einem grofsen Uebermaafs von Schwefelsäure schwärzt sich die Mischung, es destilliren nur Spuren von Aether, der gröfste Theil davon wird in neue Produkte zerlegt.

*i)* Setzt man dieser Mischung *Alkohol* zu, so destillirt der Alkohol im wasserfreien Zustande wieder ab, bis die Temperatur auf 126—127° gestiegen ist, wo sich neben Alkohol Spuren von Aether entwickeln. Die Zerlegung des sauren schwefelsauren Aethyloxids fängt also an bei einer Temperatur von 127°, wenn Alkohol im Uebermafs vorhanden ist. Setzt man derselben so viel *Wasser* zu, dafs ihr Siedpunkt unterhalb 126° herabfällt, so erhält man bei der Destillation keinen Aether, sondern Alkohol.

*k)* Leitet man durch die auf 140° erwärmte Aethermischung einen Strom trockner Luft, so sinkt der Siedpunkt bis auf 134°, bei der Abkühlung derselben verdichtet sich kein Aether, sondern Alkohol.

Dieses Verhalten findet in dem Folgenden seine Erklärung: *l)* Ueber die Temperatur von 140° hinaus erhitzt zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxid in Aether, der sich im Gaszustande abscheidet, und in Schwefelsäure, die sich mit dem unzerlegten Theile mischt.

*m)* Denkt man sich jedes Theilchen des wasserhaltigen sauren schwefelsauren Aethyloxids aus Aether, wasserfreier Schwefelsäure und Wasser

zusammengesetzt, so ist klar, dafs die wasserfreie Schwefelsäure in dem Moment, wo sie sich von dem Aether trennt, sich alles freien oder gebundenen Wassers in der Umgebung des Aethers bemächtigen mufs.

*n)* In dem Augenblick also, wo Aether frei wird, hindert ihn die gleichfalls freie Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden und damit Alkohol zu bilden. Wenn aber der Aetherdampf durch das unzerlegte wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloxid streicht, so mufs in dem Aethergase eine gewisse Quantität seines Wassers zum Verdampfen gebracht werden, beide vereinigen sich in diesem Falle nicht miteinander.

Die Oberfläche der wallenden Flüssigkeit besitzt die Temperatur, bei welcher sich das saure schwefelsaure Aethyloxid zerlegt, aber bei diesem Wärmegrade ist das damit verbundene Wasser nicht feuerbeständig; es entsteht gleichzeitig durch Verdunstung Wasser- und durch Zersetzung Aether-Dampf, die sich zu Alkohol vereinigen, da sie im Entstehungsmoment miteinander zusammentreffen.

Der überdestillirende Weingeist rührt also von der Oberfläche her, der übergehende Aether und das Wasser stammen von der Zersetzung, die im Innern der Flüssigkeit vor sich geht. Hieraus erklärt sich, warum man keinen Aether erhält, wenn sich die Flüssigkeit nicht im Aufwallen, gleichgültig wie hoch ihre Temperatur sey, befindet; es erklärt sich daraus ferner, warum man nur Weingeist erhält, wenn durch die heifse Aethermischung ein Luftstrom geleitet wird, indem in dem Innern der Flüssigkeit dieselbe Zersetzung vor sich geht, wie an der Oberfläche.

Mit dem Wassergehalte des sauren schwefelsauren Aethyloxids mufs die Tension, d. h. die Menge des bei einer bestimmten Temperatur durch Verdunstung gebildeten Wasserdampfes zunehmen. Ein saures schwefelsaures Aethyloxid, was 4 Atome Wasser enthält, mufs bei 140° weniger Wasser abgeben, als ein anderes, was 5 oder 6 Atome enthält. Hieraus erklären sich folgende Erscheinungen:

Bei der Destillation der angegebenen Aethermischung, welche den Proportionen nach besteht aus:

$$\left.\begin{matrix}\text{2 At. Schwefelsäure}\\ \text{1 At. Aether}\end{matrix}\right\} + \text{4 At. Wasser},$$

destillirt bei 140° Aether, Wasser und Alkohol über, und zwar enthalten die ersten Portionen auf 100 Aether 19 Wasser. Das specifische Gewicht des Destillats ist 0,758. Es destillirt also weniger Wasser über als dem Verhältnifs entspricht, in welchem sich beide zu Alkohol vereinigen (100 Aether auf 22,36 Wasser).

Destillirt man eine Mischung von

$$\left.\begin{matrix}\text{2 At. Schwefelsäure}\\ \text{1 At. Aether}\\ \text{5 At. Wasser}\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\text{100 Th. Schwefelsäurehydrat}\\ \text{48 Th. Alkohol}\\ 18\tfrac{1}{2}\text{ Wasser}\end{matrix}$$

so besitzt das übergehende Destillat ein spec. Gewicht von 0,778 und enthält auf 100 Aether 21,43 Wasser.

Wird eine Mischung von

$$\left.\begin{matrix}\text{2 At. Schwefelsäure}\\ \text{1 At. Aether}\\ \text{6 At. Wasser}\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\text{100 Th. Schwefelsäurehydrat}\\ \text{48 Th. Alkohol}\\ \text{27 Th. Wasser}\end{matrix}$$

der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat Aether und Wasser im Verhältnifs wie 100 auf 22, das specifische Gewicht desselben beträgt 0,796 — 0,798. Diefs ist aber so nahe wie möglich das spec. Gewicht, welches der Alkohol besitzt. Wenn also in dieser Mischung sich 3 At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure befinden, so verdunstet in dem freiwerdenden Aetherdampf ein, seinem Volumen gleiches, Volumen Wasserdampf.

Denken wir uns nun in der letzteren Mischung die Hälfte des sauren schwefelsauren Aethyloxids zersetzt, so wird sie enthalten

$$\left.\begin{matrix}\text{1 At. Schwefelsäure}\\ \tfrac{1}{2}\text{ At. Aether}\end{matrix}\right\}\text{ verbunden zu saurem schwefelsaurem Aethyloxid.}$$

1 At. freie Schwefelsäure,

$5\tfrac{1}{2}$ At. Wasser.

Wenn wir nun ½ At. Alkohol derselben wieder zufliefsen lassen, so wird die freie Schwefelsäure diesen Alkohol zerlegen, wir werden die ursprüngliche Mischung wieder haben, nemlich

2 At. Schwefelsäure,
1 At. Aether,
6 At. Wasser.

Diese Mischung wird bei der Destillation Aether und Wasser, im Verhältnifs wie im Alkohol, übergehen lassen. Es ist klar, dafs dieses Verhältnifs in keiner Weise sich ändert, wenn in dem Grade Alkohol tropfenweise zufliefst, als seine Bestandtheile, nemlich Aether und Wasser, überdestilliren; in diesem Falle behält die Schwefelsäure ihr Vermögen, den Alkohol in Aether und Wasser zerfallen zu machen bis ins Unendliche fort. Bei der Aetherbereitung wird aber kein Alkohol, sondern ein wasserhaltiger Weingeist, von 85 bis 90 p. c., angewendet; es kommt also mit jedem Tropfen des zufliefsenden Weingeistes mehr Wasser zur Schwefelsäure, als dem obigen Verhältnifs (1 At. Schw. auf 3 At. Wasser) entspricht.

Es ist nun erwähnt worden, dafs eine mit 4 At. Wasser verbundene Schwefelsäure in der Wärme das Vermögen, den Alkohol in saures schwefelsaures Aethyloxid zu zerlegen, noch besitzt; 2 At. Schwefelsäure nehmen in diesem Falle 1 At. Aether auf, und das entstandene saure schwefelsaure Aethyloxid enthält 9 At. Wasser (8 At., welche die Säure enthält, und 1 At. vom Alkohol.) Aber diese Mischung, welche bei 124 bis 127° siedet, liefert keinen Aether, sondern Alkohol.

Ein Schwefelsäurehydrat, welches auf 1 At. Schwefelsäure 4½ At. Wasser enthält, siedet für sich bei 124—126°, nemlich bei dem Anfangspunkt der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethyloxids. Es ist also klar, dafs wenn diese wasserhaltige Säure, mit Aether verbunden, zum Sieden erhitzt wird, dafs *gleichzeitig* an allen Punkten, wo durch Zerlegung Aether frei wird, auch Wasserdampf gebildet wird. Wenn aber Wasser- und Aetherdampf im Entstehungsmoment zusammentreffen, so vereinigen sich beide zu Alkohol. Ein Wassergehalt, welcher auf 2 At. Schwefelsäure 9 At. Wasser beträgt, ist mithin die Grenze der Verdünnung des sauren schwefelsauren Aethyloxids, über welche hinaus beim Sieden kein Aether mehr erhalten wird. Bei der Aetherdarstellung mit wasserhaltigem Alkohol wird man also so lange Aether erhalten, bis durch den Wassergehalt des nachfliefsenden Alkohols eine Mischung entstanden ist, in welcher auf 1 At. Schwefelsäure 4½ At. Wasser enthalten sind.

Die Erfahrung lehrt nun, dafs, bei Anwendung von einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure auf 5 Th. Weingeist von 90 p. c., die Aetherbildung aufhört, sobald 31 Th. dieses Weingeistes nachgeflossen sind; man bekommt, wenn man mehr nachfliefsen läfst, Weingeist begleitet von höchst geringen Mengen Aether.

Wenn man nun annimmt, dafs der ganze Wassergehalt dieses Weingeistes bei der Schwefelsäure zurückbleibt, während Alkohol (als Aether und Wasser) überdestillirt, so enthält bei diesem Punkte die rückbleibende Schwefelsäure auf 1 At. wasserfreier Säure etwas mehr wie 3 At. Wasser; da nun aber im Anfange der Destillation mehr Aether, d. h. weniger Wasser, übergeht, als dem Verhältnifs wie im Alkohol entspricht, so kann man, ohne viel zu irren, einen Wassergehalt von 3½ bis 4 At. Wasser, auf 1 At. Schwefelsäure, als die durch die Erfahrung festgesetzte Grenze einer vortheilhaften Aetherbereitung, betrachten. Fliefst alsdann kein absoluter, sondern wasserhaltiger Weingeist weiter zu, so entsteht, da sich diese Flüssigkeiten nicht augenblicklich an allen Punkten vollkommen mischen können, an einzelnen Stellen eine Mischung, welche 4½ At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure enthält, die, wie bemerkt, beim Sieden keinen Aether mehr liefert.

Durch Zusatz von einem Uebermafs von Schwefelsäurehydrat zu der Aethermischung, wird die Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethyloxids bis zu der Temperatur aufgehalten und verhindert, wo die Elemente des Aethyloxids und der Schwefelsäure auf einander wirken. Diefs ge-

schieht über der Temperatur von 160°. Die Hauptprodukte, die hierbei auftreten, sind schweflige Säure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle; in gewissen Verhältnissen bildet sich ebenfalls Essigsäure, bei einem grofsen Uebermafs von Schwefelsäure erhält man Spuren von Ameisensäure und Kohlenoxidgas; so lange sich ölbildendes Gas entwickelt, ist keine Spur von Kohlensäuregas nachweisbar. Während dieser Zersetzung entwickelt sich ölbildendes Gas und schweflige Säure zu gleichen Raumtheilen, was den Vorgang hinreichend aufklärt.

Die Elemente von 1 At. saurem schwefelsaurem Aethyloxid vertheilen sich in folgender Weise: es entstehen

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 At. schweflige Säure | $S_2$ | | | $O_4$ |
| 2 At. ölbildendes Gas | | $C_2$ | $H_4$ | |
| 3 At. Wasser | | | $H_6$ | $O_3$ |
| 2 At. Kohle im Rückstand | | $C_2$ | | |
| | $S_2$ | $C_4$ | $H_{10}$ | $O_7$ |

Kohlenstoff und Wasser sind ferner die Elemente der Essigsäure, deren Bildung eine Verminderung der rückbleibenden Kohlenmenge veranlassen mufs. Durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure im Ueberschufs auf Essigsäure entsteht Ameisensäure und schweflige Säure, und durch die Zersetzung der Ameisensäure durch überschüssige Schwefelsäure Kohlenoxidgas.

Es ist wahrscheinlich, dafs sich bei dieser Zersetzung die Elemente der Schwefelsäure und des Aethers zu Aethion- oder Isäthionsäure ordnen und dafs aus der weiteren Zerlegung derselben die genannten Produkte hervorgehen; *Ettling* hat wenigstens in dem Rückstand eine Säure gefunden, welche in vielen ihrer Eigenschaften mit der Isäthionsäure übereinstimmt, allein diese Bildung würde die Mengenverhältnisse der Produkte nicht ändern. In geringer Menge erhält man hierbei schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, dessen Bildung sich leicht erklärt, da es die Elemente von neutralem schwefelsaurem Aethyloxid minus 1 At. Wasser enthält. Die im Rückstande bleibende Kohle bildet, ausgewaschen, ein stark abfärbendes Pulver, welches trocken erhitzt Wasser, später Schwefel liefert. Der Schwefelgehalt kann demselben durch Alkalien und Schwefelkohlenstoff nicht entzogen werden.

**§. 95.** Das reinste saure schwefelsaure Aethyloxid erhält man, wenn schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol mit 4 Theilen Wasser gelinde erwärmt wird; es zerlegt sich in diesem Falle indem sich Aetherol, in Gestalt eines gelben Oels, abscheidet, während saures schwefelsaures Aethyloxid an das Wasser tritt. Versetzt man eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Aethyloxid-Baryt so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis aller Baryt gefällt ist, oder zerlegt man eine Auflösung des schwefelsauren Aethyloxid-Bleioxids mit Schwefelwasserstoffsäure, so erhält man diese Verbindung ebenfalls.

**§. 96.** *Eigenschaften.* Sehr sauer schmeckende Flüssigkeit, kann im verdünnten Zustande, weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Zersetzung abgedampft werden (siehe §. 90. 91), bildet mit Basen eine Reihe von Doppelsalzen.

### *Doppelsalze des schwefelsauren Aethyloxids.*

Bei der Neutralisation des sauren schwefelsauren Aethyloxids mit Basen entstehen *Doppelsalze*, welche auf 2 At. Schwefelsäure 1 At. Aethyloxid und 1 Aeq. der zugesetzten Basis enthalten. Sie sind ohne Ausnahme in Wasser und in Weingeist löslich, woher es kommt, dafs die Schwefelsäure in diesen Salzen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt

wird. Setzt man aber zu einer Auflösung von einem derselben etwas Salzsäure und erhitzt sie zum Sieden, so entweicht mit den Wasserdämpfen Alkohol, und in der rückständigen Flüssigkeit läfst sich die freigewordene Schwefelsäure nachweisen. Der trocknen Destillation unterworfen werden sie zersetzt; je nach der Temperatur entwickelt sich hierbei schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol und Alkohol, schweflige Säure, ölbildendes Gas, und es bleibt ein schwefelsaures Salz mit Kohle gemengt. Mit trocknem Kalk nicht über 150° destillirt, zerlegen sie sich gänzlich in schwefelsaure Salze und in die beiden ersteren Produkte. Mit Schwefelsäure, welche 4 At. Wasser enthält, destillirt, liefert das Barytsalz ein Gemenge von Aether und Alkohol. Die meisten dieser Doppelsalze enthalten Kristallwasser, was sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure vollständig abgeben. Das einzige schwefelsaure Aethyloxidkali kristallisirt, ohne Wasser zurückzuhalten. Beim Kochen ihrer concentrirten Auflösungen werden sie, obwohl sehr langsam, zersetzt; es entstehen saure schwefelsaure oder freie Schwefelsäure und neutrale schwefelsaure Salze, während Alkohol entweicht. Mit Kalk oder Barythydrat trocken erhitzt, zerlegen sich diese Salze in neutrale fixe schwefelsaure Salze und in Alkohol. Chlorgas, was durch diese Auflösungen geleitet wird, zerlegt das Aethyloxid nicht, es wird keine Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Mit kaustischem Kali übersättigt, kann das Kali und Natronsalz gekocht und abgedampft werden, ohne Veränderung. Mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen wird das Aethyloxid zerstört, es bleibt alle Schwefelsäure in Verbindung mit dem Alkali.

Zur Darstellung dieser Salze wird eine siedendheifse Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäurehydrat und Weingeist von 85 p. c. mit Kalkmilch, kohlensaurem Baryt oder Bleioxid gesättigt, wobei ein lösliches Doppelsalz von schwefelsaurem Aethyloxid mit Baryt, Kalk oder Bleioxid entsteht. Wird eins dieser Salze vermittelst kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak zerlegt, so erhält man die correspondirenden Doppelsalze mit alkalischer Basis. Oder man sättigt das reine saure schwefelsaure Aethyloxid direkt mit den andern Metalloxiden, oder man zerlegt schwefelsauren Aethyloxidbaryt mit löslichen schwefelsauren Salzen; auf die letztere Art stellt man die Doppelsalze mit Bittererde, Manganoxidul etc. dar. Da die übrigen Eigenschaften dieser Salze kein specielles Interesse darbieten, so halte ich die Beschreibung derselben für überflüssig.

*Schwefelsaures Aethyloxid-Kali;* $2SO_3$, AeO, KO (*Marchand*). *Eigenschaften:* Farblose, klare, wasserfreie, dem chlorsauren Kali ähnliche, Blätter von süfslich salzigem Geschmack, luftbeständig, in seinem gleichen Gewicht Wasser löslich, löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether, über 100° erhitzt wird es zerlegt ohne zu schmelzen.

*Schwefelsaurer Aethyloxid-Baryt;* $2SO_3$, AeO, BaO + 2aq (*Marchand*). *Eigenschaften:* Glänzende, durchsichtige, luftbeständige Tafeln oder rhombische Prismen von scharf salzigem Geschmack, löslich in seinem gleichen Gewicht Wasser, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Alkohol. Verliert bei Behandlung mit kochendem Alkohol die Hälfte, in einem trocknen Luftstrom bei 50° oder in der Leere bei gewöhnlicher Temperatur seinen ganzen Wassergehalt; das wasserhaltige Salz zerlegt sich bei 100°, das wasserfreie nicht.

*Schwefelsaurer Aethyloxid-Kalk;* $2SO_3$, AeO, CaO + 2aq (*Serullas, Marchand*). *Eigenschaften:* Breite, lange, dünne, sechsseitige Blätter; 4 Th. Wasser von 17° lösen 5 Th. Salz. Löslich in der Wärme in Alkohol, liefert bei trockner Destillation neben den bekannten Produkten nach *Marchand* einen besonderen, flüchtigen, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbaren Körper in höchst geringer Menge.

*Schwefelsaures Aethyloxid-Bleioxid, neutrales;* $2SO_3$, AeO, PbO + 2aq (*Dumas, Marchand*). *Eigenschaften:* Grofse, farblose, durchsichtige Tafeln, sehr löslich in Wasser und Alkohol, von saurer Reaction; zerlegt sich allmählig von selbst, dunstet Aether aus und wird schmierig von schwefelsaurem Aethyloxid-Aetherol. *Basisches,* $2SO_3$, AeO, 2PbO.

Durch Digestion des neutralen Salzes mit Bleioxid. Unkristallinische, weifse Masse, sehr löslich in Wasser und Alkohol, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, liefert bei trockner Destillation Alkohol und schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, ohne sonstige Produkte.

## *Aethyloxid und Phosphorsäure.*

### *Saures phosphorsaures Aethyloxid. Aetherphosphorsäure.*

Formel: $P_2O_5$, AeO, $2H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Phosphorsäure | = | 892,28 |
| 1 At. Aethyloxid | = | 468,14 |
| 2 At. Wasser | = | 224,96 |
| 1 At. saures phosphorsaures Aethyloxid | = | 1585,38 |

Wenn man das Hydrat der Phosphorsäure mit Alkohol mischt, so entsteht eine starke Erhitzung; von den drei Atomen Hydratwasser, was diese Säure enthält, wird 1 At. abgeschieden und ersetzt durch Aethyloxid, es entsteht ein sauer reagirendes Salz mit 3 Atomen Base, analog den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen. Ist die Säure mit soviel Wasser verdünnt, dafs ihr spec. Gewicht 1,2 beträgt, so zerlegt sie den Alkohol nicht (*Pelouze*).

*Darstellung.* Im reinen Zustande erhält man diese Verbindung durch Zerlegung des phosphorsauren Aethyloxid-Baryts vermittelst Schwefelsäure. 100 Theile des kristallisirbaren Salzes erfordern 25,33 Schwefelsäurehydrat. Man filtrirt den entstandenen schwefelsauren Baryt ab und dampft im Wasserbade, zuletzt im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure, ab (*Pelouze*).

*Eigenschaften.* Syrupartige, farblose, sehr saure Flüssigkeit, mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether. Kann in verdünnter Auflösung ohne Zerlegung zum Sieden erhitzt werden. Die concentrirte Säure zerlegt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Aether, Alkohol, zuletzt von brennbaren Gasen und Abscheidung von Kohle. Sie coagulirt das Eiweifs. Zeigt in sehr concentrirtem Zustande Neigung, zu kristallisiren (*Pelouze*).

### *Phosphorsaures Aethyloxid und Metalloxide.*

Wird das saure phosphorsaure Aethyloxid mit Metalloxiden zusammengebracht, so werden die, als Basis darin enthaltenen, zwei Atome Wasser abgeschieden und ersetzt durch ihre Aequivalente Metalloxid; es entstehen Salze mit drei Atomen Basis nach folgender Formel:

$$P_2O_5 + \left.\begin{matrix}AeO\\2MO\end{matrix}\right\}$$

MO bedeutet hier ein Metalloxid, was 1 Aeq. Sauerstoff enthält; Verbindungen der Pyro- und Metaphosphorsäure mit Aethyloxid sind bis jetzt nicht hervorgebracht worden.

Die phosphorsauren Aethyloxidsalze mit zwei Basen werden entweder direkt durch Sättigung des sauren phosphorsauren Aethyloxids mit Metalloxiden oder durch Zerlegung des Barytsalzes vermittelst löslicher kohlensaurer oder schwefelsaurer Salze dargestellt (*Pelouze*).

*Phosphorsaurer Aethyloxid-Baryt;* $P_2O_5 + 2BaO$, AeO + 12 aq. Bis zu starker Syrupsdicke abgedampfte Phosphorsäure mischt man mit ihrem gleichen Gewicht Alkohol oder 95procentigem Weingeist, erhitzt zum Sieden, mischt sie nach 24 Stunden mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt bei gewöhnlicher Temperatur. Man filtrirt die Auflösung von dem niedergefallenen phosphorsauren Baryt ab und dampft sie bei 40° zur Kristallisation ein. *Eigenschaften:* Farblose, perlmutterglänzende, sechsseitige Tafeln. Löst sich in 11 Theilen Wasser von 40°, in 15 Th. von 20°, in 30 Th. von 0° und in 36 Th. von 100°. Eine bei 40° gesättigte Auflösung gerinnt beim Erhitzen zum Sieden zu einem Brei des wasserhaltigen Salzes. Der Wassergehalt beträgt 29,1 p. c.; bei 150° wird er vollständig ausgetrieben (*Pelouze*).

### *Arsensäure und Aethyloxid.*

Nach *Darcet* bildet die concentrirte Arsensäure, wenn sie mit Alkohol erwärmt wird, ein saures Salz, verschieden in seiner Zusammensetzung von dem sauren phosphorsauren Aethyloxid. Das saure arsensaure Aethyloxid enthält drei Atome Basis, nemlich 2 At. Aethyloxid und 1 At. Wasser, was durch Metalloxide vertreten werden kann. Seine Formel ist: $As_2O_5$, 2AeO, $H_2O$. Die Formel seiner Verbindung mit Metalloxiden: $As_2O_5$, 2AeO, MO. Diese Angaben sehen der Bestätigung entgegen.

### *Aethyloxid und Salpetersäure.*

Die Salpetersäure zerlegt den Aether, ohne damit eine Verbindung einzugehen (s. S. 719). Ein Gemisch von Alkohol mit starker Salpetersäure kommt von selbst bei gewöhnlicher Temperatur oder durch eine schwache Erwärmung zum Sieden, es entsteht eine zahlreiche Menge von Produkten, je nach der Concentration der Säure und der Temperatur. Bei Anwendung einer verdünnten Salpetersäure, oder wenn die Aufeinanderwirkung bei einer niedrigen Temperatur erfolgt, entstehen nur zwei, nemlich Aldehyd und salpetrigsaures Aethyloxid. Ist die Salpetersäure concentrirt, so werden neben den eben erwähnten Produkten hierbei Oxidationsprodukte des Kohlenstoffs, Kohlensäure und Oxalsäure, sowie Essigsäure, Ameisensäure, Essigäther und Ameisenäther gebildet.

### *Aethyloxid und salpetrige Säure.*

***Salpetrigsaures Aethyloxid, Salpeteräther.*** **Formel: $N_2O_3$, AeO.**

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. salpetrige Säure | = | 477,04 |
| 1 At. Aethyloxid | = | 368,14 |
| 1 At. Salpeteräther | = | 845,18 |

*Synonyme:* Salpeternaphta (Aether nitricus, Naphta nitrica).

**§. 97.** *Darstellung.* 1) Man leitet salpetrige Säure durch verdünnten Weingeist und verdichtet das sich abscheidende salpetrigsaure Aethyloxid durch einen guten Kühlapparat. Zu diesem Zweck bringt man in eine geräumige Retorte 1 Theil Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht; man verbindet den offnen Hals derselben vermittelst einer weiten, rechtwinkelig gebogenen, Glasröhre mit einer zweihalsigen Flasche in der Art, dafs die andere Oeffnung der Röhre bis auf den Boden der Flasche reicht. In diese Flasche giefst man eine Mischung von 2 Th. Weingeist von 85 p. c. und 1 Th. Wasser und umgiebt sie mit kaltem Wasser. Die zweite Oeffnung der Flasche steht vermittelst einer langen, weiten Glasröhre mit einem guten Kühlapparate in Verbindung. Das Erhitzen der Stärke mit Salpetersäure geschieht im Wasserbade, es entwickelt sich reine salpetrige Säure, welche durch den Weingeist geleitet sich augenblicklich mit dem Aether derselben verbindet und salpetrigsaures Aethyloxid bildet, was in einem continuirlichen Strahle überdestillirt. (Man erhält eine grofse Ausbeute. Durch Zusatz von Wasser wird er vom beigemischten Alkohol und durch Stehenlassen über Chlorcalcium vom Wasser befreit. Es ist nöthig der Verbindungsröhre der Retorte mit der zweihalsigen Flasche eine Länge von 2—3 Fufs zu geben und sie während der Entwickelung der salpetrigen Säure mit nassem Papier zu umgeben. Wenn die Erhitzung des Weingeistes nicht sorgfältig vermieden wird, so kommt derselbe bei einem gewissen Grade der Sättigung mit salpetriger Säure von selbst in das heftigste Sieden; von diesem Momente an erhält man keinen reinen Salpeteräther mehr.)

Nach den folgenden Methoden bereitet, erhält man stets ein Gemenge von salpetrigsaurem Aethyloxid mit Aldehyd in wechselnden Verhältnissen. 2) Man mischt 3 Th. Weingeist von 85 p. c. mit 2 Th. Salpetersäure von 1,284 spec. Gew., erwärmt die Mischung gelinde in einer Retorte mit angesetztem Kühlapparate, den man mit Eis umgeben mufs. Die Mischung kommt rasch zum Sieden, man entfernt sogleich das Feuer. Wenn nichts mehr übergeht, scheidet man den Aether vom Wasser, Weingeist und andern Produkten durch eine Rectifikation bei Milchwärme. 3) Oder man bringt in ein starkes cylindrisches Glasgefäfs 9 Theile Weingeist von 85 p. c., vermittelst eines langen, bis auf den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr feiner Oeffnung läfst man unter den Weingeist 4 Theile Wasser fliefsen, mit der Vorsicht, dafs sie sich nicht vermischen, und giefst hierauf auf dieselbe Art 8 Th. rothe rauchende Salpetersäure unter das Wasser, so dafs die Flasche drei Schichten enthält. Die Flasche mufs zu ⅘ damit angefüllt, und damit die Wasserschicht hoch genug wird, dreimal höher seyn als sie weit ist. Man überläfst dieses Gemisch lose verschlossen sich selbst, bei einer Temperatur, die 12° C. nicht übersteigt. Nach 2 bis 3 Tagen befinden sich in der Flasche zwei Schichten, wovon die obere der Aether ist (*Berzelius*). Durch Rectifikation wird er am besten gereinigt. (Es findet bei seiner Bildung nur eine geringe Gasentwickelung statt. Kohlensäuregas und Stickoxidgas entwickeln sich im Anfang, zuletzt Spuren von Stickoxidulgas.)

*Bildung.* Die Salpetersäure zerlegt sich mit 1 At. Alkohol, indem sie an 4 At. Wasserstoff des letzteren 2 At. Sauerstoff abgiebt, wodurch 2 At. Wasser, 1 At. Aldehyd und 1 At. salpetrige Säure gebildet werden, welche letztere einen anderen Atom Alkohol zerlegt in Aether, der sich damit verbindet, und in Wasser, was sich abscheidet.

§. 98. *Eigenschaften.* Der nach 1 bereitete reine Aether ist blafsgelb, von höchst angenehmem Geruch nach Aepfeln und Ungarweinen, er siedet bei 16,4° C., sein spec. Gewicht ist 0,947 bei 15° C., mischt sich mit einer weingeistigen Lösung von Kali ohne Bräunung unter Bildung von salpetrigsaurem Kali und Alkohol. Der nach 2 und 3 bereitete aldehydhaltige Aether siedet bei 21°, spec. Gewicht 0,886 bei 4°, sein Geruch ist erstickend, dem obigen ähnlich. Mit Kali in Weingeist gelöst gemischt, färbt sich das Gemenge dunkelbraun unter Bildung von Aldehydharz; er ist sehr leicht entzündlich, mit weifser Flamme brennend. Der nach 2 und 3 bereitete Aether wird beim Aufbewahren sauer, indem sich Stickoxidgas entwickelt; zersprengt dabei sehr leicht die Gefäfse, worin er eingeschlossen ist, mufs deshalb und seines niedrigen Siedepunktes wegen in kleinen, nicht über 1 Unze fassenden, starken Glasfläschchen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Dieses Sauerwerden findet schneller statt bei Zutritt der Luft, und rührt zum Theil davon her, dafs sich der beigemengte Aldehyd auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oder der

salpetrigen Säure oxidirt; es entsteht Aldehydsäure, Essig- und Ameisensäure. Läfst man den Aether mit Kalkmilch oder mit Kalilauge stehen, so zerlegt sich das Aldehyd in Aldehydharz; die Flüssigkeit enthält salpetersauren, salpetrigsauren Kalk und ein anderes nicht untersuchtes Kalksalz. Durch Stehenlassen und Rectifikation über trocknen salpetersauren Kalk erhält man den Salpeteräther wasser- und alkoholfrei. Mischbar in allen Verhältnissen mit Aether und Weingeist, löslich in 48 Theilen Wasser.

### *Salpeteräther-Weingeist.*

*Versüfster Salpetergeist, Spiritus nitri dulcis, Spiritus nitrico-aethereus.*

§. 99. Den salpeterätherhaltigen Weingeist (Spiritus Nitri dulcis) bereitet man durch Vermischen eines Theils Salpeteräther mit 8 Theilen reinem (fuselfreiem) absoluten Alkohol. Oder indem Salpetersäure mit einer gröfsern Menge Weingeist destillirt wird. Auf 1 Theil verdünnte Salpetersäure werden 6 Theile Weingeist genommen, und davon 5 Theile abdestillirt. Auch kann man den Rückstand von der Salpeterätherbereitung, nach *Berzelius*, mit 3 Th. Weingeist vermischen und destilliren. Das Destillat schüttelt man mit verdünnter Lösung von einfach kohlensaurem Kali, bis es nicht mehr sauer reagirt, giefst es von der wässerigen Flüssigkeit ab und rectificirt es. *Schmidt* rectificirt den so bereiteten Salpeteräther-Weingeist, um ihn zu entwässern, über *scharf getrocknete* Thonerde (weifsen Bolus). Ihn über Magnesia oder andere Alkalien zu destilliren, wie mehrere Pharmacopöen vorschreiben, taugt nicht, weil er dadurch zum Theil zerlegt wird! Mufs, in kleine wohlverschlossene Gefäfse vertheilt, an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. — Die *Eigenschaften* des Salpeteräther-Weingeistes stimmen mit denen des reinen Salpeteräthers gröfstentheils überein; sein spec. Gewicht ist 0,825. Er ist schwach gelblich, riecht und schmeckt minder stark ätherisch als der Aether, ist nicht so flüchtig und läfst sich in jedem Verhältnifs mit Wasser mischen. An der Luft säuert er sich schnell; nach *Duflos* um so langsamer, je wasserfreier er ist.

*Prüfung auf die Reinheit und Güte* des versüfsten Salpetergeistes: Er mufs den starken und angenehmen Geruch und Geschmack des Salpeteräthers in hohem Grade besitzen, darf nicht sauer reagiren (eine *geringe* saure Reaction schadet indessen seiner Anwendung nicht, und kann nicht vermieden werden, wenn das Standgefäfs öfters geöffnet wurde und zum Theil mit Luft erfüllt ist. Der durch Vermischen von 1 Theil Aether und 8 Th. wasserfreiem Weingeist bereitete wird bei weitem weniger leicht sauer, als der durch Destillation erhaltene Spir. Nitr. dulc., und hat noch das Vorzügliche, dafs er immer von gleicher Stärke ist). Mit Wasser vermischt darf er kein schweres Oel (Salzöl) fallen lassen, und beim Verbrennen keine Salzsäure frei werden, welches man prüft, indem man ihn mit etwas Wasser vermischt, Silbersolution zusetzt und anzündet; enthält er Salzäther, so bildet sich Chlorsilber. Er mufs sich beim Erwärmen leicht und *vollständig* verflüchtigen. Das spec. Gewicht desselben soll 0,825 — 0,830 seyn.

*Medicinische Anwendung:* Der versüfste Salpetergeist wird innerlich in Tropfen und Mixturen gegeben. Bei seiner Verbindung mit gefärbten

organischen Auszügen mufs auf die Eigenschaft desselben, die Farbe mancher zu verändern, Rücksicht genommen werden. So macht er Guajac blau, eine Abkochung von China mit Nelkenwurz schmutziggrün u. s. w.

### *Aethyloxid und Kohlensäure.*

Direct liefsen sich bis jetzt nur Doppelverbindungen von kohlensaurem Aethyloxid mit kohlensaurem Kali darstellen; sie sind von *Dumas* und *Peligot* entdeckt worden. Bei einer bis jetzt noch unerklärten Zersetzungsweise des oxalsauren Aethyloxids mit Kalium und Natrium entdeckte *Ettling* das neutrale kohlensaure Aethyloxid, den *Kohlensäureäther*.

*Kohlensaures Aethyloxid-Kali;* $CO_2AeO$, $CO_2KO$. *Darstellung:* Glühend geschmolzenes Kalihydrat löst man in Alkohol und sättigt die Auflösung mit trocknem kohlensaurem Gas. Die Masse gerinnt zu einem weissen Brei, welcher neutrales und doppeltkohlensaures Kali neben kohlensaurem Aethyloxid-Kali enthält. Man bringt sie auf ein Filter, wäscht sie mit reinem Aether aus, übergiefst sie alsdann mit reinem Alkohol, welcher das kohlensaure Aethyloxid-Kali auflöst und die andern Salze zurückläfst. Vermischt man nun diese Lösung mit Aether, so wird das Doppelsalz niedergeschlagen. Man sammelt es auf einem Filter, prefst es sorgfältig zwischen Fliefspapier und trocknet es im leeren Raume über Schwefelsäure. *Eigenschaften:* Perlmutterglänzende, weich und wie fettartig anzufühlende Schuppen, liefert bei der trocknen Destillation kohlensaures Gas, eine ätherartige Flüssigkeit, ein brennbares Gas und hinterläfst ein Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Alkali. Mit Wasser zusammengebracht zerlegt es sich augenblicklich in Alkohol und doppeltkohlensaures Kali.

Mit Ammoniak und Alkohol bildet die Kohlensäure ein ähnliches Aethyloxid-Doppelsalz, welches aber von wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak, was neben demselben gebildet wird, auf demselben Wege nicht geschieden werden kann.

### *Kohlensaures Aethyloxid. Kohlensäure-Aether.*

Formel: $CO_2$, AeO.

Entdeckt von *Ettling.* — *Darstellung:* Man trägt in der Wärme in reinen Oxaläther Stücke von Kalium oder Natrium so lange man noch Gasentwickelung bemerkt, entfernt so gut als möglich die freien Metallstücke, und setzt dem entstandenen braunen Brei Wasser zu und destillirt, wo sich auf der Oberfläche des Destillats kohlensaures Aethyloxid abscheidet. Nach seiner Scheidung vom Wasser bringt man es mit Chlorcalcium zusammen und rectificirt es so lange über frisches Natrium oder Kalium, bis eine Probe davon, mit Kalihydrat zerlegt, an dieses keine Spur mehr von Oxalsäure abgiebt. — *Eigenschaften:* Farblose, dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit, von aromatischem, dem Oxaläther etwas ähnlichen Geruch und brennendem Geschmack, leichter als Wasser, von 0,975 sp. Gewicht bei 19°, siedet bei 126°, brennbar, schwierig entzündlich, mit blauer Flamme verbrennend, mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, zerlegt sich mit einer weingeistigen Lösung von Kali oder Natronhydrat nach einigen Augenblicken in Alkohol und kohlensaures Kali oder Natron, was sich als ölartige Flüssigkeit oder kristallinisch abscheidet. — *Bildung* ist unerklärt.

### *Aethyloxid und Oxalsäure.*

*Oxalsaures Aethyloxid, Oxaläther.* Formel: $\bar{O}$, AeO.

Die Oxalsäure bildet mit dem Aethyloxid eine saure und eine neutrale Verbindung; die saure wurde von *Mitscherlich*, die neutrale von *Thenard* entdeckt. Die Analyse der letzteren von *Dumas* und *Boullay* war entscheidend für die Ansicht über die Zusammensetzung aller sogenannten zusammengesetzten Aetherarten.

*Darstellung.* 4 Theile doppelt oder einfach kleesaures Kali übergiefst man in einer Retorte mit einem Gemenge von 5 Th. Schwefelsäurehydrat

und 4 Th. Weingeist von 90 p. c. und destillirt bei raschem Feuer. Sobald das Uebergehende beim Wasserzusatz sich trübt, werden die Produkte in einer Vorlage aufgefangen, die man nicht abkühlt. Man mischt das Destillat aufs schnellste mit dem 4fachen Volum Wasser, scheidet den sich absetzenden Aether von der Flüssigkeit und schüttelt ihn 4 bis 5mal mit stets zu erneuerndem Wasser, oder so lange, bis man keine saure Reaction mehr bemerkt. Man bringt den gewaschenen Aether alsdann in eine kleine trockne Retorte, welche damit bis zu $^{9}/_{10}$ angefüllt seyn mufs, und rectificirt. Sobald das übergehende farblos und klar ist und der Inhalt in der Retorte nicht stofsweise, sondern ruhig siedet, wechselt man die Vorlage. Was von diesem Punkte an übergeht, ist reiner wasserfreier Oxaläther. Im Rückstand bleiben zuletzt geringe Spuren von Oxalsäure. *Ettling.*

*Eigenschaften:* Farblose, wasserhelle, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, spec. Gewicht bei 7,50° 1,0929, siedet bei 184° C. (*Dumas* und *Boullay*), mischbar mit Alkohol und Aether, von eigenthümlich aromatischem Geruch. Kann im reinen Zustande viele Tage mit Wasser, worin er nur wenig löslich ist, in Berührung gelassen werden ohne Zersetzung, bei einem geringen Säure- und Alkohol-Gehalt zerlegt er sich hingegen sehr schnell in Oxalsäure und Alkohol; dasselbe geschieht bei Gegenwart von überschüssigen fixen Alkalien.

## *Doppelverbindungen der Oxalsäure mit Aethyloxid und Metalloxiden.*

Löst man hingegen Oxaläther in Alkohol auf und setzt soviel einer Auflösung von geschmolzenem Kali oder Natronhydrat in Alkohol hinzu, dafs nur die Hälfte der Oxalsäure gesättigt wird, so scheidet sich die Hälfte des Aethyloxids ab, verbindet sich mit dem Hydratwasser des Alkali's zu Alkohol, und wird ersetzt durch ein Aequivalent dieser Basen, es entstehen Verbindungen, welche 2 At. Oxalsäure, 1 At. Aethyloxid und 1 At. Kali oder Natron enthalten. Bringt man Oxaläther mit Ammoniak zusammen, so wird er zerlegt, bei überschüssigem Ammoniak erzeugt sich Oxamid, im entgegengesetzten Falle Oxamethan. Kalium und Natrium zerlegen den Oxaläther unter Bildung von Kohlensäureäther und andern Produkten.

*Saures oxalsaures Aethyloxid*, $\overline{O}$, AeO + $\overline{O}$, aq. Löst man oxalsaures Aethyloxidkali in Weingeist und versetzt die Auflösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure so lange man noch einen Niederschlag erhält, so bleibt wasser- und weingeisthaltendes saures oxalsaures Aethyloxid. Frei von Weingeist erhält man diese saure Verbindung, wenn eine wässerige Lösung des oxalsauren Aethyloxidbaryts mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zerlegt wird. *Eigenschaften:* Sehr sauer schmeckende Flüssigkeit, wird beim Abdampfen für sich oder in der Wärme in Alkohol und Oxalsäure zerlegt.

*Oxalsaures Aethyloxid-Kali.* — *Darstellung:* Man löst 1 Vol. Oxaläther in 2 Vol. Alkohol, nimmt von dieser Mischung eine Probe von bekanntem Gewicht oder Volum und sättigt sie vorsichtig mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, bis schwach alkalische Reaction bemerkbar ist; man bestimmt das Gewicht oder Volum der letzteren und nimmt etwas weniger als die Hälfte davon zur Sättigung einer verhältnifsmäfsigen Portion des übrigen Gemisches. (Zur Sättigung aller Oxalsäure in 10 Kubikcentimetern oder Gewichtstheilen der Mischung von Oxaläther mit Alkohol habe man verbraucht 16 K. C. oder Gewichtstheile der alkoholischen Auflösung des Kalihydrats; auf 100 Vol. oder Gewichtstheile der ersteren Mischung setzt man mithin 70 — 75 Theile der Kalilösung.) Das entstehende Doppelsalz scheidet sich ab, indem es unlöslich im Alkohol ist; man wäscht es mit Alkohol ab und trocknet es im luftleeren Raume. *Eigenschaften:* Kristallinische Blättchen oder Schuppen, welche vollständig in Weingeist von 75 p. c. löslich und wasserfrei sind. Durch Säuren und

Basen wird es mit Leichtigkeit zerlegt, verträgt im trocknen Zustande eine Temperatur von 100° ohne Veränderung.

*Oxalsaures Aethyloxid-Baryt.* Wird das obenbeschriebene durch Kieselfluorwasserstoffsäure aus dem Kalisalz dargestellte saure oxalsaure Aethyloxid mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man dieses Doppelsalz beim Abdampfen in gewöhnlicher Temperatur oder im luftleeren Raume; es ist im Wasser äusserst löslich, schwierig kristallisirbar. Durch Zerlegung dieses Salzes mit schwefelsauren Salzen lassen sich andere Doppelsalze ähnlicher Art hervorbringen.

## *Oxalsaures Aethyloxid und Ammoniak.*

## *Oxamethan. Oxalsaures Aethyloxid-Oxamid. (Berz.)*

Formel: $C_8 H_{14} N_2 O_6$.

*Aetheroxamid (Mitscherlich). Darstellung:* Man löst Oxaläther in Alkohol und setzt nach und nach in kleinen Portionen soviel mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol hinzu, bis ein weifses Pulver anfängt sich abzuscheiden. Nach einigen Stunden filtrirt man die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und dampft ab, wo Oxamethan kristallisirt, was man durch Wiederauflösung in Alkohol und neue Kristallisationen reinigt. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige Blätter, von Fettglanz; schmilzt nahe bei 100°, destillirt unverändert bei 220°, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, bringt in Metallsalzen keinen Niederschlag hervor. Beim Sieden der wässerigen Lösung wird es zersetzt in Alkohol und doppelt oxalsaures Ammoniak. Mit überschüssigem Ammoniak zusammengebracht zerlegt es sich augenblicklich in Oxamid und Alkohol.

*Bildung und Zersetzung.* Wenn man zur Zusammensetzung von 2 At. Oxaläther 1 Aeq. (2 At.) Ammoniak addirt und hiervon die Elemente von 1 At. Alkohol abzieht, so bleibt Oxamethan

$$\begin{array}{ll} C_{12}\,H_{20}\,O_8 & = 2 \text{ At. Oxaläther} \\ + N_2 \quad H_6 & = 1 \text{ Aeq. Ammoniak} \\ \hline N_2\,C_{12}\,H_{26}\,O_8 & \\ - \quad C_4\,H_{12}\,O_2 & = 1 \text{ At. Alkohol} \\ \hline N_2\,C_8\,H_{14}\,O_6 & = \text{Oxamethan.} \end{array}$$

Wird das Oxamethan aufs neue mit überschüssigem Ammoniak zusammengebracht, so wiederholt sich diese Zersetzung, es wird aufs neue Alkohol abgeschieden, der sich nachweisen läfst, und es bildet sich Oxamid.

$$\begin{array}{ll} N_2\,C_8\,H_{14}\,O_6 & = \text{Oxamethan} \\ + N_2 \quad H_6 & = 1 \text{ Aeq. Ammoniak} \\ \hline N_4\,C_8\,H_{20}\,O_6 & \\ - \quad C_4\,H_{12}\,O_2 & = 1 \text{ At. Alkohol} \\ \hline N_4\,C_4\,H_8\,O_4 & = 2 \text{ At. Oxamid.} \end{array}$$

Die Zersetzung, welche hierbei vor sich geht, entwickelt sich leicht aus der Constitution des Ammoniaks und der Oxalsäure. Die letztere ist $2CO + O$, das Ammoniak $N_2 H_4 + H_2$. Ueberschüssiger Oxaläther und Ammoniak geben Oxamethan und Alkohol, indem sich 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks mit 1 At. Sauerstoff der Oxalsäure zu Wasser vereinigt, was mit der Hälfte Aether Alkohol bildet. Der dritte Atom Sauerstoff in der Oxalsäure ist ersetzt worden durch Amid $2CO + N_2 H_4$; es ist Oxamid entstanden, was mit dem Oxaläther in Verbindung blieb. Bei mehr Ammoniak erleidet der zweite Atom Oxaläther die nemliche Zersetzungsweise.

## *Doppelt kohlenschwefelsaures Aethyloxid. Xanthogensäure.*

Formel: $2CS_2$, AeO.

*Synonyme: Aethyloxid-bisulfocarbonat (Berzelius).* Von *Zeise* entdeckt. Existirt nicht im wasserfreien Zustande, nur in Verbindung mit Wasser oder Metalloxiden.

*Kohlenschwefelsaures Aethyloxid-Hydrat*, $2CS_2$, AeO + aq. *Darstellung:* Kohlenschwefelsaures Aethyloxidkali wird trocken mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure übergossen, worauf sich nach einiger Zeit eine milchige Flüssigkeit bildet, aus der sich bei Zusatz von mehr Wasser die Verbindung in Gestalt eines farblosen oder gelblich gefärbten schweren Oels absetzt, es wird schnell mit Wasser gewaschen und durch Stehenlassen über Chlorcalcium von anhängendem Wasser befreit.

*Eigenschaften.* Oelartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark und durchdringend unangenehmen Geruch und scharfem, schwachsaurem, hintennach bitterlichen Geschmack; röthet Lackmus, die Farbe verschwindet nach einiger Zeit, das Papier wird weifs. Sehr entzündlich, mit blauer Flamme verbrennend, zerlegt sich bei und über 24° für sich oder mit Wasser erwärmt in Alkohol und Schwefelkohlenstoff; in lufthaltigem Wasser wird es undurchsichtig und weifs und bedeckt sich mit einer undurchsichtigen, harten Kruste; zerlegt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen, indem das Alkali die Stelle des Hydratwassers annimmt und mit dem kohlenschwefelsauren Aethyloxid eine Doppelverbindung bildet.

## *Doppelverbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Aethyloxid und Metalloxiden.*

Diese Verbindungen sind dem kohlenschwefelsauren Aethyloxidhydrat analog zusammengesetzt, insofern darin das Hydratwasser ersetzt ist durch 1 Aeq. Metalloxid. Die Verbindungen mit Kali und Natron werden gebildet, wenn man zu Alkohol, welcher mit Kali- oder Natron-Hydrat gesättigt ist, Schwefelkohlenstoff bringt, so lange er sich noch auflöst. Die übrigen Verbindungen, deren Basis ein schweres Metalloxid ist, sind unlöslich und werden durch Wechselzersetzung erhalten; sie besitzen meistens eine gelbliche oder gelbe Farbe. Werden diese Salze der trocknen Destillation unterworfen, so zerlegen sie sich in flüchtige gasförmige und flüssige Produkte. Unter letzteren hat *Zeise* ein bernsteingelbes Oel von besonderen Eigenschaften *Xanthogenöl* genannt.

Die Auflösung der löslichen Salze im Wasser wird beim Sieden zerlegt in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, es bleibt ein Gemenge von kohlensaurem, unterschwefligsaurem Alkali, Schwefel und Schwefelkohlenstoff-Schwefel-Alkalimetall in der Flüssigkeit.

Bei Abschlufs der Luft können die Salze und die Auflösungen unverändert aufbewahrt werden, doch verbreiten sie stets beim Oeffnen des Gefäfses den eigenthümlichen Geruch des kohlenschwefelsauren Aethyloxids. Die Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden werden durch Säuren zersetzt, die sich mit der metallischen Basis verbinden; die Blei- und Kupferoxidulverbindung hingegen erleidet durch verdünnte Säuren keine Aenderung; im trocknen Zustande wird das Bleisalz nicht durch Schwefelwasserstoffsäure, in feuchtem nur unbedeutend zersetzt.

*Kohlenschwefelsaures Aethyloxid-Kali.* $2CS_2$, AeO, KO. *Darstellung:* Man bringt in absoluten Alkohol, welcher mit glühend geschmolzenem Kalihydrat kalt gesättigt ist, bei gelinder Wärme so viel Schwefelkohlenstoff, als sich darin auflöst. Meistens erstarrt die Flüssigkeit, einer Temperatur von 0° ausgesetzt, zu einem Brei von feinen Kristallen, die man auf einem Filter sammelt, mit Aether auswäscht, zwischen Papier prefst und bei Abschlufs der Luft trocknet. Setzen sich bei der Abkühlung keine Kristalle ab, so wird die Auflösung bei gelinder Wärme, am besten in einer Retorte, concentrirt. *Eigenschaften:* Farblose oder schwach gelbliche, wasserfreie Nadeln, löslich in Wasser mit gelber Farbe, die Auflösung besitzt einen sehr bittern, eigenthümlichen Geschmack; löslich in Alkohol, nicht in Aether; verwandelt sich an feuchter Luft in unterschwefligsaures Kali.

*Kohlenschwefelsaures Aethyloxid-Kupferoxidul.* Beim Vermischen einer Auflösung des Kalisalzes mit einem Kupferoxidsalz erhält man citron-

gelbe Flocken von Kupferoxidulsalz. Hierbei wird durch den Sauerstoff, welchen das Kupferoxid abgiebt um in Oxidul überzugehen, eine andere Verbindung gebildet, welche dem Niederschlag anhängt. Sie kann demselben, nach *Couerbe*, durch Aether entzogen werden und besitzt die Beschaffenheit eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, bei niederer kristallisirbaren Oels, welches keinen Schwefel, sondern Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnifs wie im ölbildenden Gas enthält. Derselbe Körper scheint nach *Zeise* bei der Auflösung des Kupferoxidulsalzes in Salpetersäure ungelöst zurückzubleiben.

### *Aethyloxid und Cyansäurehydrat.*

### *Doppelt cyanursaures Aethyloxid.* $2Cy_6O_3$, $3AeO$, $6aq$.

*Synonyme: Cyansäure-Aether.* Entdeckt von *Wöhler* und *J. L.* *Darstellung:* Man leitet die Dämpfe von Cyansäurehydrat in ein Gemisch von gleichen Volumtheilen Alkohol und Aether, so lange sie noch aufgenommen werden, und läfst 24 Stunden ruhig stehen, wo sich die Verbindung vollkommen abscheidet. Man reinigt die Kristalle von beigemischtem Cyamelid durch eine neue Kristallisation aus heifsem Alkohol oder Wasser. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln und Säulen, geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem, leichtlöslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether und kaltem Alkohol. Die Auflösungen haben keine Wirkung auf Pflanzenfarben und auf Metallsalze. Geht keine Verbindungen ein mit Metalloxiden. Schmilzt in der Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich in offenen Gefäfsen in Dämpfen verflüchtigt, die als feiner, lockerer, sehr voluminöser Schnee in der Luft sich verdichten. In einer Retorte der trockenen Destillation unterworfen zerlegt sich die Verbindung in Alkohol und Wasser, welche übergehen, und in rückbleibende Cyanursäure. Durch Alkalien wird er zerlegt in Alkohol, cyanursaures und cyansaures Kali.

### *Aethyloxid und Benzoesäure.*

### *Benzoesäureäther.* Formel: $Bz\,O_3$, $AeO$.

*Synonyme: Benzoeäther.* Von *Scheele* entdeckt. *Darstellung:* 4 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht, 2 Th. kristallisirte Benzoesäure und 1 Th. concentrirte Salzsäure werden der Destillation unterworfen. Sobald das Uebergehende sich mit Wasser trübt, wechselt man die Vorlage und sammelt das Destillat, aus dem man durch Zusatz von Wasser den Aether scheidet, durch Kochen mit Wasser und Bleioxid befreit man ihn von Benzoesäure, und durch Stehenlassen über Chlorcalcium wird er von Wasser und Alkohol frei. Dieser Aether bildet sich ebenfalls, wenn man gleiche Volumina Benzoylchlorid und Alkohol mischt; bei gelinder Wärme erhitzt sich dieses Gemenge, es entwickelt sich Salzsäure und bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Benzoeäther ab. Hierbei wird das Hydratwasser des Alkohols zerlegt, das Chlor vereinigt sich mit dem Wasserstoff, das Benzoyl mit dem Sauerstoff dieses Wassers, es wird Benzoesäure gebildet, die sich im Entstehungsmoment mit dem freiwerdenden Aether vereinigt. *Eigenschaften:* Farblose, ölartige Flüssigkeit von schwachem, aromatisch obstartigem Geruch und scharfem, stechend aromatischem Geschmack, spec. Gewicht 1,0539 bei 10°, siedet nach *Dumas* und *Boullay* bei 209°, mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, wird nach *Malaguti* durch Chlor zerlegt, unter andern Produkten entsteht hierbei wieder Benzoylchlorid.

### *Aethyloxidverbindungen von ungewisser Constitution.*

### *Chlorkohlensäureäther.* Formel: $C_6\,H_{10}\,O_4\,Cl_2$.

Beim Zusammenbringen von Chlorkohlenoxid mit Alkohol entsteht eine eigenthümliche, ätherartige Flüssigkeit, welche von *Dumas* entdeckt und Chlorkohlensäureäther benannt worden ist. Ob diese Verbindung Aethyl

oder Aethyloxid enthält, ist in so fern ungewifs, als es nicht gelingt, eine andere Aethylverbindung, Alkohol z. B., durch seine Zersetzung daraus darzustellen.

*Darstellung.* Wasserfreier Alkohol wird mit Chlorkohlenoxid gesättigt, wobei er sich erwärmt und in zwei Schichten theilt, wovon die untere die neue Verbindung ist; die obere enthält Wasser, Alkohol und Salzsäure. Durch Stehenlassen über Bleioxid und Chlorcalcium und Rectification wird sie vom Wasser und freier Salzsäure gereinigt.

*Eigenschaften:* Farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, von ätherartigem, erstickendem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von 1,133 spec. Gewicht bei 15°, siedet bei 94°, entzündlich mit grüner Flamme brennend, zerlegt sich mit warmem Wasser in Salzsäure und nicht untersuchte Produkte; durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte zersetzbar unter Entwickelung von Salzsäure, bei höherer Temperatur tritt Schwärzung ein, zerlegt sich mit Ammoniak in Salmiak und *Urethan*.

*Bildung.* Wenn man zur Zusammensetzung von 1 At. Alkohol 2 At. Chlorkohlenoxid addirt und die Elemente von 1 Aeq. Salzsäure hinwegnimmt, so bleibt Chlorkohlensäureäther.

$$
\begin{array}{rlll}
 & C_4\,H_{12}\,O_2 & = 1 \text{ At. Alkohol} \\
+ & C_2 \quad O_2\,Cl_4 & = 2 \text{ At. Chlorkohlenoxid} \\
\hline
 & C_6\,H_{12}\,O_4\,Cl_4 & \\
- & H_2 \quad Cl_2 & 1 \text{ Aeq. Salzsäure} \\
\hline
 & C_6\,H_{10}\,O_4\,Cl_2 & = 1 \text{ At. Chlorkohlensäureäther.}
\end{array}
$$

*Dumas* betrachtet diesen Körper als eine Verbindung einer eigenthümlichen Säure mit Aether, welche Säure betrachtet werden kann als Kohlensäure, worin ein Theil des Sauerstoffs ersetzt ist durch ein Aequivalent von Chlor.

$$C_2\left.\begin{matrix}O_3\\Cl_2\end{matrix}\right\} + C_4\,H_{10}\,O = C_6\,H_{10}\,O_4\,Cl_2$$

*Berzelius* hält ihn für eine Zusammensetzung von Kohlensäureäther $C_5\,H_{10}\,O_3$ mit Chlorkohlenoxid, $CO\,Cl_2$.

*Urethan.* Formel: $C_6\,H_{14}\,O_4\,N_2$. Entdeckt von *Dumas.* Zersetzungsprodukt der vorhergehenden Verbindung mit Ammoniak. *Darstellung:* Man löst den Chlorkohlensäureäther in wässerigem Ammoniak, wobei augenblicklich und unter Wärmeentwickelung eine gegenseitige Einwirkung erfolgt. Man verdampft die Auflösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zur Trockne und unterwirft den festen Rückstand der Destillation bei gelinder Wärme. Das Urethan geht als farblose Flüssigkeit über, welche beim Erkalten erstarrt, während Salmiak zurückbleibt. *Eigenschaften:* Farblose, perlmutterglänzende, dem Wallrath ähnliche, kristallinische Masse, schmelzbar bei 100°, unverändert destillirbar bei 180°, leichtlöslich in Wasser und Alkohol und daraus bei freiwilligem Verdampfen leicht in voluminösen Kristallen sich abscheidend. Die wässerige Lösung besitzt keine Wirkung auf Metallsalze; wird es im feuchten Zustande erhitzt, so zerlegt es sich unter starker Ammoniakentwickelung. Wird durch Alkalien zersetzt, die hier entstehenden Produkte sind nicht untersucht. *Bildung:* Seiner Zusammensetzung nach ist in dem Urethan das Chlor des Chlorkohlensäureäthers ersetzt durch 1 Aeq. Amid $C_6\,H_{10}\,O_4$, $N_2\,H_4$. Bei der Berührung des ersteren mit Ammoniak tritt das Chlor an 2 At. Wasserstoff von 1 Aeq. Ammoniak, es entsteht Salzsäure, die sich mit überschüssigem Ammoniak zu Salmiak verbindet, und Amid ($N_2\,H_4$), was die Stelle des Chlors einnimmt. Kann als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäureäther und 1 At. Harnstoff $2C_5\,H_{10}\,O_3$, $C_2\,N_4\,H_8\,O_2$, wovon sein Name *Urea ether* abgeleitet ist, betrachtet werden. Besitzt ferner die Zusammensetzung des wasserfreien milchsauren Ammoniaks, was bis jetzt nicht dargestellt wurde.

### *Transformationen und Zersetzungsprodukte des Aethyls und seiner Verbindungen.*

Leitet man die Dämpfe von Aether oder Alkohol durch eine schwach glühende Röhre, so werden sie zerlegt in brennbare Gase, Aldehyd und Wasser. Diese brennbaren Gase sind Gemenge von ölbildendem Gas und Grubengas, deren Kohlenstoff sich zum Wasserstoff verhält wie 4 : 10; dies sind die nemlichen Verhältnisse wie im Aethyl. Die empirische Formel des Aldehyds ist $C_4 H_8 O_2$, und es mufs aus seiner Entstehung geschlossen werden, dafs 2 At. Aether ihren Sauerstoff an einen dritten Atom Aether abgeben; die beiden ersten Atome Aether zerfallen in ölbildendes Gas und Grubengas, der Aether, welcher Sauerstoff aufgenommen hat, liefert Aldehyd und Wasser.

$$C_8\,H_{20} = \text{ölbildendes Gas und Sumpfgas}$$
$$C_4\,H_8\,O_2 = \text{Aldehyd}$$
$$H_2\,O = \text{Wasser}$$
$$\overline{C_{12}H_{30}O_3 = 3 \text{ At. Aether.}}$$

Nach dieser Entwickelung müssen die beiden Kohlenwasserstoffgase sich dem Volumen nach verhalten wie 3 : 2. Zwei Atome Aether können sich ferner zerlegen in 1 Atom Aldehyd, 2 At. ölbildendes Gas und 2 Atome Grubengas.

$$C_4\,H_8\,O_2 = 1 \text{ At. Aldehyd}$$
$$C_2\,H_8 = 2 \text{ At. Grubengas}$$
$$C_2\,H_4 = 2 \text{ At. ölbildendes Gas}$$
$$\overline{C_8\,H_{20}\,O_2 = 2 \text{ At. Aether.}}$$

In diesem Falle würde sich das Volumen des Grubengases zu dem des ölbildenden Gases verhalten wie 2 : 1, und bei der Verbrennung des Gemenges müfsten auf 4 At. Kohlensäure 6 At. Wasser gebildet werden.

Alle Zersetzungen, welche der Aether unter andern Verhältnissen in hohen Temperaturen erfährt, sind den beschriebenen ähnlich, nur dafs die Produkte wechseln; es entstehen auf der einen Seite Körper, welche allen Sauerstoff des Aethers enthalten, auf der andern bilden sich Kohlenwasserstoffverbindungen.

Löst man nach *Masson* und *Dumas* geschmolzenes Zinkchlorür in Alkohol, so vereinigen sich beide mit einander, auf der einen Seite entsteht eine wasserhaltige Verbindung von Aethyloxid mit Zinkchlorür, die sich bei 140° zerlegt in Aether, welcher sich entwickelt, und in Wasser, was in dem freiwerdenden Aethergase abdunstet; beide verdichten sich getrennt von einander. Ist die Menge des Zinkchlorürs überwiegend, so zerlegt sich der Aether bei 160—200° in Wasser und in zwei flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen von ungleicher Flüchtigkeit, die eine siedet bei 300°, die andere bei 100°. Die Zusammensetzung der flüchtigsten ist

$C_8\,H_{14}$ (in 100 Th. 88,1 Kohlenstoff u. 12,1 Wasserstoff)
der minderflüchtigen $C_8\,H_{18}$ (in 100 Th. 84,5 — u. 15,7 —
beide zusammen $C_{16}\,H_{32}$ haben genau die procentische Zusammensetzung des ölbildenden Gases. Bei ihrer Bildung zerlegen sich mithin 4 Atome Aether in 4 Atome Wasser und in diese beiden Kohlenwasserstoffe.

Bei der Darstellung des Aethers aus Schwefelsäure und Weingeist, wenn der rohe Aether in gröfseren Quantitäten mit Kalkmilch rectificirt wird, bleibt in dem Destillirgefäfs auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein ölartiger Körper zurück, längst bekannt unter dem Namen *Weinöl.* Höchst wahrscheinlich ist dieses Weinöl ein Gemenge von dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff, welcher bei 300° siedet, mit dem andern. *Eigenschaften:* Gelbes dickflüssiges Oel von aromatischem Geruch, von 0,9174 spec. Gewicht bei 10,5° (*Dumas* und *Boullay*), löslich im Aether, wenig löslich in Alkohol und Wasser, verändert sich an der Luft, indem es eine terpentinähnliche Beschaffenheit annimmt; wird durch Chlor, unter Bildung von Salzsäure, weifs und harzähnlich, durch Kalilauge wird es braun, durch concentrirte Schwefelsäure schwarz gefärbt; beim Zusatz von Wasser scheidet es sich farblos wieder ab. Das rohe Oel gab bei der Analyse

88,58 Kohlenstoff und 11,42 Wasserstoff (*Dumas*), 87,72 Kohlenstoff 11,6 Wasserstoff (*J. L.*). Atomenverhältnifs wie 16 : 30.

*Schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol.* Formel: $2SO_3, C_8 H_{18} O$.

*Synonyme: Aetherschwefelsaures Aetherol, Schwefelsäurehaltiges Weinöl.* Die Natur und Zusammensetzung dieses lange bekannten Körpers wurde zuerst von *Serullas* ins Klare gebracht.

*Bildung.* Das schwefelsaure Aethyloxid-Aetherol entsteht durch Zersetzung des neutralen schwefels. Aethyloxids. Diese Verbindung kann nemlich für sich nicht bestehen, es wird stets gebildet, wenn Aether und wasserfreie Schwefelsäure direkt oder indirekt mit einander in Berührung kommen. Sättigt man wasserfreien Aether mit wasserfreier Schwefelsäure, so wird ersterer augenblicklich zerlegt in Alkohol, der sich abscheidet, und in Aethyloxid-Aetherol; beide verbinden sich mit Schwefelsäure, es entsteht saures schwefelsaures Aethyloxid in Verbindung mit 1 At. Wasser und schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol.

4 At. Schwefelsäure $4SO_3$ und 3 At. Aethyloxid $C_{12} H_{30} O_3$
geben 1 At. saures schwefelsaures Aethyloxid $2SO_3, C_4 H_{10} O + H_2O$
$+$ 1 At. schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol $2SO_3 C_8, H_{18} O$

Von zwei Atomen Aether trennen sich also die Elemente von 1 At. Wasser, welches letztere in Verbindung tritt mit 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Aether. Neben diesen beiden Körpern wird durch eine andere Zersetzungsweise Aethion- und Isäthionsäure gebildet. Vermischt man die Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich der überschüssige Aether ab, das schwefelsaure Aethyloxid-Aetherol bleibt darin aufgelöst und kann durch Verdampfung des Aethers erhalten werden, während Isäthionsäure und saures schwefelsaures Aethyloxid an das Wasser treten.

Unterwirft man schwefelsauren Aethyloxid-Kalk oder Kali der trocknen Destillation, so erhält man schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, Alkohol, schweflige Säure, ölbildendes Gas, und im Rückstand bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Salz mit Kohle. Diese Produkte bilden sich in zwei nebeneinander vorgehenden Zersetzungsweisen; aus 2 At. schwefelsaurem Aethyloxid entstehen 1 At. schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol und 1 At. Wasser,

$$2SO_3, C_8 H_{20} O_2 = \left.\begin{matrix} 2SO_3 C_8 H_{18} O \\ H_2 O \end{matrix}\right\}$$

in der andern bilden sich aus dem nämlichen Verhältnifs

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 At. | schweflige Säure | = | $S_2 \quad O_4$ |
| 1 - | Alkohol | = | $C_4 H_{12} O_2$ ($C_4 H_{10} O + aq$) |
| 2 - | ölbildendes Gas | = | $C_2 H_4$ |
| 2 - | Wasser | = | $H_4 O_2$ |
| 2 - | Kohle | | $C_2$ |
| | | | $S_2 C_8 H_{20} O_8 = 2SO_3 + 2C_4 H_{10} O$ |

Durch den Zusatz einer wasserfreien fixen Basis (Kalk, Baryt), welche man mit dem trocknen schwefelsauren Aethyloxid-Doppelsalz mengt, wird die eine dieser Zersetzungsweisen vermieden, es entsteht in diesem Falle schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol und Kalkhydrat, welches letztere sich mit einem Atom schwefelsaurem Aethyloxid zerlegt in schwefelsauren Kalk und Alkohol.

3 Atome schwefelsaures Aethyloxid $3SO_3 + C_{12} H_{30} O_3$ geben mit 1 At. Kalk

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 At. | schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol | $2SO_3 C_8 H_{18} O$ | |
| 1 - | Alkohol | $C_4 H_{12} O_2$ | |
| 1 - | schwefelsaurer Kalk | $SO_3$ | $CaO$ |
| | | $3SO_3 C_{12} H_{30} O_3$ | $+ CaO$ |

*Darstellung:* Ein inniges Gemenge von vollkommen trocknem schwefelsaurem Aethyloxid-Kali oder Kalk mit seinem gleichen Gewicht gebranntem Kalk destillirt man bei einer Temperatur, welche 280° nicht über-

steigt. Das Destillat wird durch Verdampfung an der Luft oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure vom Alkohol befreit. Oder man unterwirft basisch schwefelsaures Aethyloxid-Bleioxid der trocknen Destillation und verfährt auf dieselbe Weise.

*Eigenschaften:* Farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, von 1,133 spec. Gewicht (*Serullas*), von aromatisch ätherartigem Geruch und kühlendem Geschmack, ohne Wirkung auf trockne Pflanzenfarben, siedet bei 280°, läfst sich im wasserfreien Zustande ohne Veränderung destilliren, Kalium behält darin bei gewöhnlicher Temperatur seinen Glanz, bei höherer tritt Zersetzung ein; mit Alkohol und Aether mischbar.

Mit Wasser oder mit Alkalien in Berührung wird dieser Körper zerlegt in wasserhaltiges saures schwefelsaures Aethyloxid und in Aetherol. Mit Schwefelkalium entsteht daraus beim Erwärmen Mercaptan und ein schwerer, schwefelhaltiger, ölartiger Körper. (*Zeise.*)

## *Aetherol und Aetherin.*

*Leichtes Weinöl. Weinölcampfer.* Beide Materien sind Zersetzungsprodukte des schwefelsauren Aethyloxid-Aetherols; sie sind von *Hennell* beobachtet, aber von *Serullas* am genauesten studirt worden. Sie enthalten nach *Serullas* Kohlenstoff und Wasserstoff in dem nemlichen Verhältnifs wie im ölbildenden Gas, eine Zusammensetzung, welche neuerlichst durch *Marchand* bestätigt wurde.

*Darstellung:* Man erwärmt schwefelsaures Aethyloxidätherol gelinde mit Wasser und mischt das sich abscheidende leichte Oel mit Wasser bis zur Entfernung aller sauren Reaction; beim Stehenlassen über Chlorcalcium wird es wasserfrei. *Eigenschaften:* Farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,917 bis 0,920 spec. Gewicht, siedet bei 280° (*Serullas*), wird bei —25° dickflüssig, bei —35° fest; sehr schwerlöslich in Weingeist, leicht in Alkohol und Aether, läfst sich mit Schwefelsäurehydrat in allen Verhältnissen mischen, Wasser scheidet es unverändert wieder ab; vereinigt sich mit wasserfreier Schwefelsäure unter Bräunung, Zusatz von Wasser scheidet nichts ab; die entstandene saure Flüssigkeit giebt mit Baryt neutralisirt ein lösliches Barytsalz, welches *Marchand* für äthionsauren Baryt hält, mit dem es mehrere Eigenschaften gemein hat.

Bei ruhigem Stehen in niederer Temperatur bilden sich in dem Aetherol Kristalle von *Aetherin.*

*Aetherin.* Wenn sich nach tagelangem Stehen in dem Aetherol keine Kristalle mehr bilden, bringt man das Gemenge derselben mit dem flüssigen Theil auf ein Filter und prefst die rückbleibenden Kristalle zwischen Fliefspapier. Durch Auflösung in Aether und Verdampfung an der Luft erhält man sie rein. *Eigenschaften:* Glänzende, lange, durchscheinende, geschmacklose, zerreibliche, zwischen den Zähnen knirschende Prismen und Blätter, schmelzbar bei 110°, verbreitet dabei einen schwachen aromatischen Geruch, siedet bei 260°, von 0,980 spec. Gewicht, löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

## *Aethion- und Isäthion-Säure.*

Diese beiden Säuren, von welchen die eine besonders merkwürdig ist durch ihre grofse Beständigkeit, sind von *Magnus* entdeckt und von ihm beim Zusammenbringen in der Kälte von Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure erhalten worden. Wird die entstandene Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man schwefelsauren Baryt, der sich niederschlägt, und in der Auflösung ist äthionsaurer Baryt enthalten. Dampft man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab und vermischt sie bei Syrupconsistenz mit Alkohol, so gerinnt sie zu einem weifsen nicht kristallinischen Brei von äthionsaurem Baryt, der mit Alkohol ausgewaschen rein erhalten wird. Aus der wässerigen

Auflösung dieses Salzes kann durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Aethionsäure erhalten werden. Sie ist von geringer Beständigkeit; erhitzt man sie zum Sieden, so erhält man Alkohol, und die rückständige Flüssigkeit enthält nun freie Schwefelsäure und Isäthionsäure. Man erhält dieselbe Säure bei der Sättigung von wasserfreiem Aether mit wasserfreier Schwefelsäure; setzt man dieser Mischung Wasser zu, so scheidet sich mit dem überschüssigen Aether schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol ab, und eine saure Flüssigkeit, welche beim Erwärmen zuerst Aether und beim weitern Sieden eine grofse Menge Alkohol, welcher auf diesem Wege direct aus Aether regenerirt ist, liefert. Die rückständige Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure und Isäthionsäure.

Nach den Analysen von *Magnus* und *J. L.* enthalten die Salze der Aethion- und Isäthionsäure die Elemente der schwefelsauren Aethyloxiddoppelsalze genau in dem nemlichen Gewichtsverhältnifs, aber ihre Eigenschaften weichen gänzlich davon ab. Die Aethionsäure liefert, wie das saure schwefelsaure Aethyloxid, beim Sieden mit Wasser Alkohol und Isäthionsäure, aber die letztere bleibt unzersetzt. Ein isäthionsaures Salz der oxidirenden Wirkung von schmelzenden Alkalihydraten ausgesetzt, liefert freies Wasserstoffgas neben kohlensaurem und kleesaurem Alkali (aus dem Kohlenstoff der organischen Materie) und ein Gemenge von gleichen Atomgewichten schwefelsaurem und schwefligsaurem Alkali, welche im Rückstand bleiben. Dieses Verhalten charakterisirt die unterschwefelsauren Salze.

*Regnault* hat ferner die Beobachtung gemacht, dafs wasserfreie Schwefelsäure reines ölbildendes Gas, ohne Schwärzung und ohne Entwickelung von schwefliger Säure, in grofser Menge absorbirt und damit eine kristallinische Verbindung bildet, welche mit Wasser zusammengebracht Isäthionsäure erzeugt. Diese Entdeckung erklärt das Verhalten der Schwefelsäure zum Aether und Alkohol auf eine unzweideutige Weise.

Die erste Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf den Alkohol besteht darin, dafs sie sich damit zu saurem schwefelsaurem Aethyloxidhydrat verbindet; bei mehr wasserfreier Schwefelsäure wirkt sie zersetzend auf das gebundene Aethyloxid, sie entzieht ihm Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs wo sie Wasser bilden, wodurch Aetherol oder eine demselben gleich zusammengesetzte Kohlenwasserstoffverbindung in Freiheit gesetzt wird, die sich mit den zwei Atomen Schwefelsäure, welche mit dem Aethyloxid verbunden waren, zerlegt in Isäthionsäure und Wasser.

| | | |
|---|---|---|
| | $S_2O_6 + C_4H_{10}O$ | saures schwefelsaures Aethyloxid |
| minus 1 At. Wasser | $H_2O$ | |
| giebt | $S_2O_6 \quad C_4H_8$ | die Elemente der von *Regnault* entdeckten Verbindung. |

Reiner Aether wird durch wasserfreie Schwefelsäure zerlegt in Wasser und schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol. Das Wasser vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu Hydrat, welches mit einer andern Portion Aether saures schwefelsaures Aethyloxid bildet. Durch die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das entstandene Aetherol geht eine ähnliche Zersetzung vor, wie wenn ölbildendes Gas mit dieser Säure zusammengebracht wird; es entsteht der Körper, welcher mit Wasser zusammengebracht Isäthionsäure bildet. Bei der weitern Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das gebildete saure schwefelsaure Aethyloxid geht die nemliche Zersetzung vor wie beim Alkohol. Aus dem mit Schwefelsäure gesättigten Alkohol erhielt *Magnus* weifse Kristalle, ohne Zweifel identisch mit der von *Regnault* direct erhaltenen Verbindung.

Unter allen Umständen enthält eine Mischung von Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure saures schwefelsaures Aethyloxid und einen durch die gegenseitige Zersetzung von Schwefelsäure mit einem Kohlenwasserstoff entstandenen neuen Körper, der mit Wasser zusammengebracht Isäthionsäure liefert. Wird die saure Flüssigkeit gekocht, so zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxid in Alkohol und freie Schwefelsäure, die neben der Isäthionsäure in der Flüssigkeit bleibt. Wird sie

mit Baryt neutralisirt, ohne sie vorher zum Sieden zu erhitzen, so erhält man isäthionsauren Baryt und schwefelsauren Aethyloxidbaryt, die mit einander eine Verbindung eingehen. Beide besitzen im trocknen Zustande einerlei Zusammensetzung. Die Aethionsäure ist hiernach ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Aethyloxid mit Isäthionsäure.

Die von *Regnault* entdeckte Verbindung enthält die Elemente von 2 At. Schwefelsäure und einem dem ölbildenden Gas gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoff,

$$S_2\,O_6\,C_4\,H_8$$

Da sie aber, wie aus ihrem Verhalten zu den Alkalihydraten hervorgeht, keine Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure enthält, so mufs ihre Constitution durch die Formel

$$S_2\,O_5\,,\ C_4\,H_8\,O$$

ausgedrückt werden. Mit Wasser zusammengebracht nimmt sie im Hydratzustand 2 Atome Wasser auf, von welchen 1 At. nicht mehr durch Basen ersetzbar ist.

$$\begin{array}{l} S_2\,O_5\,,\ C_4\,H_8\,O \\ \phantom{S_2\,O_5\,,\ C_4\,}H_2\,O \\ \hline S_2\,O_5\,,\ C_4\,H_{10}O_2 + aq \text{ Isäthionsäurehydrat.} \end{array}$$

## *Isäthionsäurehydrat.*

*Darstellung:* Man zerlegt eine Auflösung von isäthionsaurem Baryt durch vorsichtig zugesetzte verdünnte Schwefelsäure, und dampft die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit in der Wärme, zuletzt im luftleeren Raume über Schwefelsäure ein. *Eigenschaften:* dickflüssige, ölartige Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack, leicht in Weingeist und Aether löslich, verträgt eine Temperatur von 150° ohne Zersetzung, in höherer tritt Schwärzung ein.

## *Isäthionsäure und Metalloxide.*

Die Isäthionsäure verbindet sich mit den Metalloxiden zu Salzen, welche ohne Ausnahme löslich sind; sie zerlegt alle Salze, welche durch organische Säuren gebildet sind, indem sie sich mit der Basis derselben vereinigt; ferner bei Erwärmung die alkalischen Chlormetalle unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Alle diese Salze sind ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, sie lassen sich einer Temperatur von 250° ohne Zersetzung aussetzen. Alle isäthionsauren Salze zerlegen sich beim Schmelzen mit Kalihydrat und hinterlassen ein Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Alkali. Das *Ammoniaksalz* kristallisirt in Octaedern, das *Kalisalz* in wasserfreien, farblosen, durchsichtigen, breiten Blättern oder rhombischen Tafeln, das *Kupfersalz* in meergrünen, regelmäfsigen Octaedern, welche 2 At. Kristallwasser enthalten, was sie bei 120° verlieren und dabei milchweifs werden. Das *Silbersalz* ist leichtlöslich und in glänzenden breiten Blättern kristallisirbar. Das *Bleisalz* kristallisirt in harten, wasserfreien, sternförmig gruppirten Nadeln.

*Isäthionsaurer Baryt.* Formel: $S_2\,O_5\,,\ C_4\,H_{10}\,O_2\,,\ BaO$. *Darstellung:* In eine Uförmig gekrümmte Röhre bringt man flüssige wasserfreie Schwefelsäure und leitet anfänglich bei äusserer Abkühlung, später unter gelinder Erwärmung, welche den Schmelzpunkt der Schwefelsäure nicht übersteigen darf, ölbildendes Gas durch diese Röhre, was man vorher durch Kalkmilch, sodann durch concentrirte Schwefelsäure leitet, um es von schwefliger Säure und Wasser zu befreien. Sobald kein ölbildendes Gas mehr absorbirt wird, löst man die entstandene Verbindung in Wasser, kocht sie im verdünnten Zustande eine halbe Stunde lang, sättigt sie sodann mit kohlensaurem Baryt und dampft zur Kristallisation ein. Oder: man sättigt wasserfreien Aether bei sorgfältiger und starker Abkühlung mit wasserfreier Schwefelsäure, vermischt die entstandene Verbindung mit Wasser, wodurch der überschüssige Aether mit dem gebildeten schwefelsauren Aethyloxid-Aetherol,

was darin gelöst bleibt, abgeschieden wird, kocht die saure wässerige Flüssigkeit so lange, als man noch das Entweichen von Alkoholdämpfen bemerkt, sättigt sie jetzt mit kohlensaurem Baryt und dampft zur Kristallisation ein. *Eigenschaften:* Kristallisirt leicht aus seiner syrupdicken, wässerigen, noch leichter aus seiner heifs gesättigten Auflösung in Weingeist, in undurchsichtigen, sechsseitigen Blättern oder Tafeln; die Kristalle sind wasserfrei an der Luft und in der Wärme unveränderlich, schmilzt bei 200° zu einer farblosen Flüssigkeit, zersetzt sich in höherer Temperatur unter starkem Aufblähen.

Wenn bei der Sättigung des Aethers mit Schwefelsäure die Flüssigkeit nicht sehr kalt erhalten wird, so beobachtet man eine Entwickelung von schwefliger Säure, die Mischung schwärzt sich und enthält alsdann eine andere, von der Isäthionsäure verschiedene, Säure, Methionsäure, besonders ausgezeichnet durch ihre Eigenschaft, mit dem Baryt ein in Weingeist vollkommen unlösliches Salz zu bilden, was mit dem isäthionsauren Baryt kristallisirt, aber durch dieses Lösungsmittel leicht davon befreit werden kann.

## *Methionsäure.*

Formel der wasserfreien Säure in dem Barytsalz: $S_2 C_2 H_6 O_7$. *Darstellung:* Wie die der Isäthionsäure aus dem Barytsalz. *Eigenschaften:* Sehr saure Flüssigkeit, läfst sich ohne Zersetzung kochen und abdampfen.

*Methionsaurer Baryt.* Wenn Aether bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure gesättigt und auf die beschriebene Weise, wie bei der Darstellung des isäthionsauren Baryts, verfahren und die concentrirte Auflösung dieses Salzes, ehe sie zum Kristallisiren gebracht wurde, mit ihrem gleichen Volumen Weingeist vermischt wird, so schlägt sich methionsaurer Baryt nieder, den man durch neue Kristallisationen aus Wasser reinigt. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, glänzende, wasserfreie, dem chlorsauren Kali ähnliche Blättchen, löslich in 40 Th. kaltem, leichter in siedendem Wasser; die Auflösung fällt kein Metallsalz, unlöslich in Weingeist, verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte, in höherer Temperatur färbt es sich vorübergehend gelb, giebt Wasser, schweflige Säure und Schwefel, im Rückstand bleibt schwefelsaurer Baryt. Wird durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt, die rückständige Masse enthält kein schwefligsaures Kali.

## *Althionsäure.*

Wenn der Rückstand der Bereitung des ölbildenden Gases aus Weingeist und Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und mit Kalkhydrat gesättigt wird, so bleibt ein Kalksalz in Auflösung, welches ohne Veränderung abgedampft und kristallisirt werden kann. Wird aus diesem Salz durch Schwefelsäure oder Kleesäure der Kalk ausgeschieden, so erhält man eine saure Flüssigkeit, die beim Sieden Alkohol liefert, während jetzt freie Schwefelsäure nachweisbar ist. *Regnault* schlug zu ihrer Bezeichnung den Namen *Althionsäure* vor. Dieses Verhalten ist identisch mit dem des sauren schwefelsauren Aethyloxids; auch sind die Salze, die sie mit Basen bildet, vollkommen gleich zusammengesetzt mit den schwefelsauren Aethyloxiddoppelsalzen, sie wurden lange dafür angesehen, bis *Ettling* die Beobachtung machte, dafs die Form der Salze, die diese saure Flüssigkeit mit Basen neutralisirt bildet, wesentliche Verschiedenheiten von denen der Aethyldoppelsalze zeigte. Diese Beobachtung ist von *Regnault* bestätigt worden. Der *althionsaure Kalk* ist nicht in regelmäfsigen Kristallen zu erhalten, seine sehr concentrirte Auflösung gesteht zu einer amorphen Masse. Das *Barytsalz* kristallisirt nicht in regelmäfsigen Tafeln wie der schwefelsaure Aethyloxidbaryt, sondern in kugelartigen Anhäufungen sehr feiner, sternförmig zusammengesetzter Nadeln. Das *Kupfersalz* bietet die bestimmtesten Verschiedenheiten dar; es kristallisirt nicht in rein blauen, grofsen, rechtwinklichen Prismen oder achtseitigen Blättern, so wie das

schwefelsaure Aethyloxid-Kupferoxid, sondern in langen, sehr dünnen, rhombischen Blättern, deren spitzer Winkel 60° beträgt, von blafsgrüner Farbe.

Bei langem Kochen des althionsauren Baryts scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, während die Flüssigkeit sehr sauer wird; beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt schlägt sich noch mehr schwefelsaurer Baryt nieder, und es bleibt eine kleine Menge eines sehr löslichen Barytsalzes in Auflösung, was nicht näher untersucht ist.

Man kann kaum daran zweifeln, dafs die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der sogenannten althionsauren Salze von den Aethyloxid-Doppelsalzen auf einer ähnlichen Ursache beruht, wie die der äthionsauren von den nämlichen Verbindungen; es sind Doppelsalze von Isäthionsäure oder einer derselben gleich zusammengesetzten Säure mit Aethyloxidsalzen.

## *Oxidationsprodukte des Aethyls und seiner Verbindungen, welche eine dem Aether und Alkohol gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten.*

### *Acetyl und seine Verbindungen mit Sauerstoff.*

**§. 100.** Es ist S. 699 erwähnt worden, dafs durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Aether oder Alkohol, je nach der Menge des Sauerstoffs, welche an die brennbaren Elemente des Aethyls tritt, verschiedene Produkte neben salpetriger Säure und niedrigeren Oxidationsstufen des Stickstoffs gebildet werden. Diese Produkte sind: *Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Kleesäure, Kohlensäure* und *Wasser*. Die Elemente des Aethyls besitzen eine ungleiche Verwandtschaft zum Sauerstoff; der Wasserstoff verbindet sich leichter damit als der Kohlenstoff, woher es kommt, dafs bei der ersten Einwirkung vorzugsweise das erstere Element oxidirt und hinweggenommen oder durch Sauerstoff ersetzt wird. Bei Anwendung anderer Oxidationsmittel ändern sich diese Produkte in Beziehung auf ihre Anzahl, d. h. auf ihre gleichzeitige Bildung; sie ändern sich aber keineswegs hinsichtlich ihrer Entstehungsweise. Bei langsamer Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf den Alkohol, in dem sog. *Essigbildungsprozefs*, wird ausschliefslich Wasser, Aldehyd und Essigsäure gebildet. 2 Atome Sauerstoff treten in diesem Fall an 4 Atome Wasserstoff des Aethers, es entsteht Aldehyd, welches direct zwei weitere Atome Sauerstoff aufnimmt und damit *Essigsäure* bildet.

| | | |
|---|---|---|
| | $C_4\,H_{10}\,O + aq$ | Alkohol |
| — | $H_4$ | $+ O_2$ |
| | $C_4\,H_6\,O + aq$ | Aldehyd. Acetyloxid. |
| + | $O_2$ | 2 At. Sauerstoff |
| giebt | $C_4\,H_6\,O_3 + aq$ | Essigsäurehydrat. Acetylsäure. |

Bei Anwendung kräftigerer Oxidationsmittel, einer Mischung von Braunstein, chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure, oder Berührung von Alkohol und Aetherdämpfen mit glühendem Platindrath bei Gegenwart von Luft z. B.

entstehen Oxidationsprodukte des Aldehyds, nämlich *Aldehydsäure* und *Essigsäure*, so wie ferner Oxidationsprodukte der letzteren, nemlich *Ameisensäure* und *Kohlensäure*; bei der Einwirkung von Salpetersäure wird ferner *Oxalsäure* gebildet, die im Rückstand bleibt. Essigsäure und Ameisensäure verbinden sich aber leicht mit Aethyloxid, woher es kommt, dafs *essigsaures* und *ameisensaures Aethyloxid* stets diese Oxidationsprodukte begleiten. Bei Anwendung von Salpetersäure erzeugt sich hierbei noch ausserdem *salpetrigsaures Aethyloxid*.

Bei Berührung von Alkohol mit Platinschwamm oder Platinschwarz wird bei Gegenwart von Sauerstoff noch ein anderer Körper, das *Acetal*, gebildet, was als eine Verbindung von Aldehyd mit Aethyloxid betrachtet werden mufs.

### V) *Acetyl.* Formel: $C_4 H_6$.

| | |
|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff | = 305,750 |
| 6 At. Wasserstoff | = 37,439 |
| 1 At. Acetyl | = 344,189 |

§. 101. Durch die Hinwegnahme von Wasserstoff entsteht aus dem *Aethyl* ein neues Radikal, was man *Acetyl* genannt hat. Man betrachtet den *Aldehyd* als das *Hydrat* der ersten Oxidationsstufe des Acetyls, wonach ihm der Name *Acetyloxidhydrat* zukommt. Dieser Körper besitzt nicht, wie der Aether, basische Eigenschaften; sondern in seiner Fähigkeit, mit Ammoniak eine kristallisirbare Verbindung zu bilden, ist sein Charakter als ein *säurebildendes Oxid* hinlänglich ausgedrückt. Dieses Oxid absorbirt aus der Luft mit grofser Schnelligkeit Sauerstoffgas, und verwandelt sich in *Essigsäurehydrat*. Bei Behandlung seiner wässerigen Lösung mit Silberoxid entsteht eine andere Säure, welche weniger Sauerstoff als die Essigsäure enthält; man nennt sie *Aldehydsäure* oder *acetylige Säure*. Die Verbindungen des Acetyls sind:

| | | |
|---|---|---|
| Acetyl | $C_4 H_6$ | |
| Acetyloxid | $C_4 H_6 O$ | unbekannt. |
| Acetyloxidhydrat | $C_4 H_6 O + H_2O$ | Aldehyd. |
| Acetylige Säure | $C_4 H_6 O_2 + H_2O$ | Aldehydsäure. |
| Acetylsäure | $C_4 H_6 O_3 + H_2O$ | Essigsäure. |

### *Acetyloxidhydrat. Aldehyd.* Formel: $C_4 H_6 O$ + aq.

| | |
|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff | = 305,750 |
| 8 At. Wasserstoff | = 49,918 |
| 2 At. Sauerstoff | = 200,000 |
| 1 At. Acetyloxidhydrat | = 555,668 |

*Bildung.* Beim Durchtreiben von Aether und Alkoholdämpfen durch schwach glühende Röhren, bei Behandlung von schwachem Weingeist mit Chlor und unter den oben angeführten Verhältnissen.

*Döbereiner* entdeckte, dafs bei der Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol und Manganhyperoxid ein Destillat erhalten

werde, welches, mit Kali zusammengebracht und erwärmt, sich braun färbt und bei Zusatz von Säuren einen braunrothen, harzähnlichen Körper fallen läfst. Der Körper, welcher zu dieser Erscheinung Veranlassung gab, wurde zuerst von *J. L.* dargestellt.

§. 102. *Darstellung.* 2 Th. Acetyloxid-Ammoniak (Aldehydammoniak) werden in 2 Theilen Wasser gelöst, mit einem wohl abgekühlten Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser in einer tubulirten Retorte übergossen und, nach Anfügung eines mit Eis umgebenen Kühlapparates, der Destillation im Wasserbade unterworfen. Das Destillat wird zweimal über sein gleiches Volumen Chlorcalcium, im Wasserbade bei einer 25—30° nicht übersteigenden Temperatur, rectificirt, um es von beigemischtem Wasser zu befreien.

§. 103. *Eigenschaften.* Wasserhelle, farblose, das Licht wenig brechende, Flüssigkeit, von eigenthümlich ätherartigem, erstickendem Geruch; siedet bei 21,8° C.; sp. Gew. bei 18° C. = 0,79. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol, wird von dem Wasser durch Sättigung mit Chlorcalcium, nicht auf diese Weise vom Weingeist abgeschieden; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; leicht entzündlich, brennt mit weifser, blasser Flamme. In Berührung mit Sauerstoffgas verwandelt er sich, unter Absorbtion desselben, in *Essigsäurehydrat;* löst Phosphor, Schwefel und Iod auf; wird durch Chlor und Brom, unter Bildung von Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure und chlor- und brom-haltiger, ölartiger Produkte zerlegt. Bei Berührung mit wässerigem Chlor geht er in *Essigsäure* über, dasselbe geschieht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit Schwefelsäurehydrat vermischt verdickt er sich, wird zuerst braun, später scheidet sich ein schwarzes kohleartiges Gerinnsel ab; erhitzt man seine wässerige Lösung mit Kalihydrat, so wird die Mischung bald braun, und nach einiger Zeit scheidet sich auf seiner Oberfläche ein hellbrauner Körper ab, der sich wie Harz in lange Fäden ziehen läfst. Mit Silberoxid und Wasser schwach erwärmt, wird das Metalloxid ohne Gasentwickelung zu Metall reducirt, was das Gefäfs mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Die Flüssigkeit enthält *aldehydsaures Silberoxid.* Eine aldehydhaltige Flüssigkeit, der man etwas ätzendes Ammoniak und so viel neutrales salpetersaures Silberoxid zusetzt, dafs alle alkalische Reaction verschwindet, verhält sich in der Wärme auf die nämliche Art, und die hierbei ohne Gasentwickelung vorgehende Reduction des Silbers ist, neben dem Verhalten des Kalihydrats, ein einfaches und sicheres Mittel, die Gegenwart des Aldehyds nachzuweisen. Der Aldehyd verwandelt sich von selbst beim Aufbewahren in zwei mit ihm und untereinander gleich zusammengesetzte Körper, wovon der eine bei gewöhnlicher Temperatur *fest (Metaldehyd),* der andere *flüssig (Elaldehyd)* ist.

### *Verbindungen des Acetyloxids (Aldehyds).*

§. 104. Von diesen Verbindungen können nur *zwei* direct dargestellt werden; die eine ist seine *Ammoniakverbindung*, die andere enthält *Acetyloxid* und *Kali*; eine dritte, das von *Döbereiner* entdeckte *Acetal*, entsteht gleichzeitig, neben Aldehyd und Essigsäure, bei Berührung von Alkoholdämpfen mit Platinschwarz, bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoffgas.

### *Acetyloxid-Ammoniumoxid. Aldehyd-Ammoniak.*

Formel: $C_4 H_6 O$, $N_2 H_6$, $H_2 O$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Acetyloxidhydrat | = | 555,668 |
| 1 Aeq. Ammoniak | + | 214,474 |
| 1 At. Aldehydammoniak | = | 770,142 |

*Döbereiner* beobachtete, dafs beim Sättigen von rohem Acetal mit Ammoniakgas eine weifse kristallinische Substanz gebildet werde, in welcher *J. L.* die Gegenwart von *Aldehyd* nachwies.

§. 105. *Darstellung.* 6 Schwefelsäure werden mit 4 Wasser und 4 Weingeist (von 80 p. c.) vermischt und, nach Zusatz von 6 Th. feingepulvertem Manganhyperoxid, der Destillation bei gelinder Wärme unterworfen. Die Retorte mufs das Dreifache der Mischung fassen können und mit einem, mit Eis oder Wasser von 0° umgebenen, Kühlapparat luftdicht verbunden seyn. Sobald kein Schäumen mehr in der Retorte bemerkbar ist, wird das Destillat, welches 6 Th. beträgt, mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium rectificirt. Das, 3 Th. betragende, Rectifikat destillirt man zum zweitenmal über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium. Man erhält auf diese Art 1½ Th. einer Flüssigkeit, welche zum grofsen Theil aus Aldehyd besteht, dem Weingeist, etwas Wasser, ferner Essig- und Ameisensäureäther beigemischt sind. Man vermischt diese 1½ Th. mit ihrem gleichen Volum Aether und sättigt diese Mischung mit trocknem Ammoniakgas, wo sich die Ammoniakverbindung abscheidet, welche durch Waschen mit Aether nach dem Trocknen an der Luft vollkommen rein ist.

§. 106. *Eigensch.* Farblose, durchsichtige, glänzende, spitze rhombische Kristalle von starkem Lichtbrechungsvermögen, leicht pulverisirbar, riechen nach Terpentin, schmelzen zwischen 70 und 80° und destilliren bei 100° unverändert über. Geschieht die Destillation bei Luftzutritt, so bleibt ein brauner harzartiger Rückstand; die Verbindung ist entzündlich und verbrennt mit gelber Flamme. Die Kristalle bräunen sich an der Luft und in hermetisch verschlossenen Gefäfsen und nehmen einen Geruch nach verbrannten Federn an; sie lassen sich am längsten unter einer Schicht von reinem Aether unverändert aufbewahren, doch halten sie sich auf die Dauer auch in diesem Zustande nicht. Sie lösen sich im Wasser in jedem Verhältnifs, die Auflösung reagirt alkalisch. In der Wärme lösen sie sich in Alkohol leichter, wie in der Kälte; sie lösen

sich in Acetal und Essigäther. In Aether sind die Kristalle wenig löslich; setzt man zu einer gesättigten Auflösung derselben in Alkohol, Essigäther oder Acetal, ein gleiches Volumen Aether, so scheidet sich der aufgelöste Theil langsam, in sehr grofsen und deutlichen Kristallen, ab. Eine concentrirte Lösung von Aldehydammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxid einen leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslichen Niederschlag, welcher Salpetersäure, Silberoxid, Ammoniak und Aldehyd enthält; beim Erwärmen mit Wasser zerlegt es sich unter Reduction von Metall und unter Entwickelung von Aldehyd. Nach seiner Formel enthält diese Verbindung gleiche Aequivalente Ammoniak und Aldehyd, oder 1 At. Acetyloxid, 1 At. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak.

## *Acetal.*

### *Verbindung des Acetyloxidhydrats mit Aether.*

Formel: $C_4H_6O$, AeO, $H_2O$. Empyrische Formel: $C_8H_{18}O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Acetyloxidhydrat | = | 555,668 |
| 1 At. Aether | = | 468,146 |
| 1 At. Acetal | = | 1023,814 |

Von *Döbereiner* entdeckt und unter dem Namen *Sauerstoffäther* beschrieben. *Bildung:* Bei der Berührung von Alkoholdämpfen mit Platinschwarz bei Gegenwart von Sauerstoffgas. *Darstellung:* In einer hohen Flasche, mit weiter Oeffnung, deren Boden mit Weingeist etwa 1 Zoll hoch bedeckt ist, hängt man 3 bis 4 Uhrgläser über der Oberfläche der Flüssigkeit auf; man bringt in diese Uhrgläser eine 2 Linien dicke Lage Platinschwarz, was man mit Wasser befeuchtet hat, und läfst die Flasche lose bedeckt an einem warmen Orte mehrere Wochen stehen. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit sehr sauer geworden, sie enthält Acetal, Essigsäure, Aldehyd und etwas Essigäther; man neutralisirt sie mit Kreide, unterwirft sie der Destillation und bringt das Destillat mit stets zu erneuerndem trocknem Chlorcalcium zusammen, wo Alkohol und Wasser an das Chlorcalcium treten, während Acetal, Aldehyd und Essigäther in Gestalt einer ätherartigen Schicht abgeschieden werden. Man nimmt sie ab, sobald das Chlorcalcium nicht mehr befeuchtet wird, und rectificirt zum zweitenmal in einer tubulirten Retorte, in deren Tubulus ein Thermometer befestigt ist. Sobald der Siedpunkt der destillirenden Flüssigkeit auf 94° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fängt das Uebergehende für sich auf, es ist reines Acetal.

*Eigenschaften:* Farblose, dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit, von eigenthümlichem, den Ungarweinen ähnlichen Geruch, siedet bei 95°,2, ihr spec. Gewicht ist 0,823 bei 20°, löst sich in 6—7 Th. Wasser, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol. Läfst sich mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat mischen, ohne sich selbst bei dem Erhitzen zu bräunen, diese Mischung absorbirt aber bei Luftzutritt Sauerstoffgas und wird tief dunkelbraun, es entsteht hierbei Aldehydharz. Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird es braun, schwarz und dick. Seiner empirischen Formel nach liefse sich das Acetal als eine Verbindung von 3 At. Aethyloxid mit 1 At. Essigsäure betrachten $3(C_4H_{10}O) + C_4H_6O_3 = C_{16}H_{36}O_6 = 2C_8H_{18}O_3$, allein sein Verhalten gegen Alkalien und Schwefelsäure scheint die Gegenwart von Aldehyd unverkennbar darin darzuthun.

### *Aldehyd und Alkalimetalle.*

Wenn man in Aldehyd Kalium bringt, so wird durch die entstehende Erwärmung der Aldehyd ins Sieden gebracht; ein Theil zerlegt sich in Wasserstoffgas, was frei wird, und in eine feste alkalihaltige Verbindung, welche nach dem Austrocknen zurückbleibt; sie ist löslich in Wasser mit alkalischer Reaction, reducirt beim Erwärmen Silbersalze und wird durch Säuren zersetzt, ohne dafs man ein Freiwerden von Aldehyd beobachtet.

### *Aldehyd und Alkalien.*

### *Aldehydharz.*

*Produkt der Zersetzung des wässerigen Aldehyds mit kaustischen Alkalien.* — Entsteht ebenfalls beim Aussetzen einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol an die Luft; bei der Einwirkung der Elektricität auf kalihaltigen Alkohol. Die Zersetzung, welche der Aldehyd bei der Bildung dieses Körpers erleidet, ist noch unerforscht; man weifs nur, dafs es nicht das einzige Zersetzungsprodukt ist. Erwärmt man Kalkhydrat oder Kalihydrat mit einem Gemisch von 4 Th. Wasser und 1 Th. Aldehyd in einem Destillirapparate, so geht eine in hohem Grade durchdringend geistig riechende, die Augen heftig schmerzende, brennbare Flüssigkeit über, welche mit Wasser mischbar ist. Auf der alkalischen Flüssigkeit in der Retorte schwimmt eine weiche, gelbe oder gelbbraune Masse, welche leichtlöslich in Alkohol und verdünnter Kalilauge ist, und daraus, nach dem Abdampfen oder nach Sättigung mit einer Säure, wieder erhalten werden kann. Es scheint bei Luftzutritt eine fortschreitende Veränderung zu erfahren; wird es trocken und in Pulverform auf 100° erwärmt, so bemerkt man stets einen seifenartigen, widrigen Geruch, und zuweilen ist es der Fall, dafs es sich von selbst entzündet.

### *Elaldehyd.*

*Ein Produkt der Umsetzung der Elemente des Aldehyds.* — Entdeckt von *Fehling.* — Läfst man reinen, wasserfreien Aldehyd bei einer Temperatur von 0° eine Zeitlang stehen, so verliert es nach und nach seine Mischbarkeit mit Wasser und verwandelt sich in lange, durchsichtige, eisartige Nadeln, welche eine zusammenhängende Masse bilden. Bei + 2° verwandeln sie sich in eine durchsichtige Flüssigkeit, welche ätherartig und leichter als Wasser ist, von ähnlichem, wiewohl schwächerem, Geruch wie Aldehyd; sie siedet bei 94°, der Dampf ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Mit Kalihydrat erwärmt wird es nicht braun und besitzt keine Wirkung auf Silberoxid; es vereinigt sich nicht mit Ammoniak, durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte braun gefärbt, in der Wärme geschwärzt. Besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie Aldehyd dem Gewichte, aber eine sehr verschiedene dem Volumen seiner Elemente nach.

| *1 Vol. Aldehyddampf enthält* | *1 Vol. Elaldehyddampf enthält* |
|---|---|
| 1 Vol. Kohlenstoff | 3 Vol. Kohlenstoff |
| 2 - Wasserstoff | 6 - Wasserstoff |
| $\frac{1}{2}$ - Sauerstoff | $1\frac{1}{2}$ - Sauerstoff. |

Die Elemente von 3 Vol. Aldehyddampf haben sich mithin bei seiner Bildung auf 1 Vol. verdichtet.

### *Metaldehyd.*

*Produkt der Umsetzung der Elemente des Aldehyds.* — Entdeckt von *J. L.* — Ueberläfst man reinen Aldehyd in einem verschlossenen Gefäfse bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so sieht man lange feine Nadeln oder weifse, durchsichtige, farblose Säulen darin entstehen, die bis zu einem gewissen Zeitpunkte an Gröfse zunehmen. Die Bildung dieser Kristalle scheint befördert zu werden, wenn Materien mit unebner Ober-

fläche, Stücke von Chlorcalcium in dem Aldehyd liegen. Zuweilen sieht man diese Kristalle nach längerer Zeit in der Flüssigkeit wieder verschwinden, ohne dafs man im Stande ist, sie in Auflösung nachzuweisen. Das Elaldehyd kristallisirt in 4seitigen harten Prismen, welche sich leicht zu Pulver zerreiben lassen und bei 120° verdampfen, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf verdichtet sich in der Luft zu feinen, schneeähnlichen, leichten Flocken. Sie sind in Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und daraus kristallisirbar. Die Zusammensetzung derselben ist die nemliche, wie die des Aldehyds (*Fehling*). Die Bestimmung des Volumenverhältnisses seiner Elemente wird auch bei diesem Körper eine wesentlich von der des Aldehyds verschiedene Constitution feststellen.

---

Der grofsen Neigung wegen, welche der Aldehyd besitzt, sich in Körper von andern Eigenschaften umzuwandeln, ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, dafs durch seine Zersetzung mit Chlor mannichfaltige und neue Produkte entstehen, die mit denen, welche aus Alkohol direct gebildet werden, wenig Aehnlichkeit besitzen. Versuche, die man anstellte, aus Aldehyd und Chlor Chloral zu erzeugen, lieferten zuweilen eine chlorhaltige Flüssigkeit, die mit Schwefelsäure in Berührung fest und weifs wurde und den Geruch des unlöslichen Chlorals besafs, allein in andern bekam man von Chloral in ihrem Verhalten verschiedene Materien. Die eigenthümliche Umsetzung aber, die das Chloral für sich, ohne Zutritt einer andern Materie erleidet, nähert sein chemisches Verhalten zu sehr dem des Aldehyds, als dafs man an einem Zusammenhange in der Constitution beider zweifeln könnte.

## *Acetylige Säure. Aldehydsäure.*

### Formel der wasserhaltigen Säure: $C_4H_6O_2 + aq$.

Mit diesen Namen hat man die Säure bezeichnet, welche bei Erwärmung von wässerigem Aldehyd mit Silberoxid entsteht, und welche, mit Silberoxid verbunden, in der wässerigen Flüssigkeit bleibt. Leitet man durch die Auflösung dieses Salzes Schwefelwasserstoffsäure, so wird das Silber als Schwefelsilber abgeschieden, und man erhält die Säure rein, wiewohl mit vielem Wasser verdünnt. Sie röthet in diesem Zustande das Lackmuspapier und besitzt einen sauren stechenden Geschmack; neutralisirt die Alkalien und Metalloxide, allein es gelingt nicht, ihre Salze im Zustande der Reinheit darzustellen; beim Abdampfen der Salze mit alkalischen Basen in der Wärme färbt sich ihre Auflösung dunkelbraun, indem sich die Säure in Essigsäure und in einen dem Aldehydharz ähnlichen Körper zersetzt. Unter der Luftpumpe abgedampft erhält man sie von gelber Farbe; ihre charakteristische Eigenschaft ist, mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte, unter Entwickelung eines die Augen stark angreifenden Geruches, geschwärzt zu werden. Wird eine Auflösung von aldehydsaurem Baryt mit salpetersaurem Silber- oder Quecksilber-Oxid vermischt und erwärmt, so scheidet sich metallisches Silber oder Quecksilber ab, ohne dafs ein Aufbrausen bemerkbar ist, und man findet alsdann reinen essigsauren Baryt in der Auflösung. Ueber die Zusammensetzung dieser Säure läfst das folgende Verhalten keinen Zweifel zu.

Aldehyd giebt, mit Silberoxid erwärmt, ein lösliches Silbersalz, unter Reduction von einem Theil des Silberoxids; ohne sich einem Irrthum auszusetzen, kann man voraussetzen, dafs das hier entstehende Salz ein Atom Silberoxid enthält. Wird die Auflösung dieses Silbersalzes mit soviel Barytwasser vermischt, dafs das Silberoxid vollständig gefällt wird, und erhitzt man dieses Silberoxid in der Auflösung, welche das neu entstandene Barytsalz enthält, so wird es vollständig reducirt, und es entsteht neutraler essigsaurer Baryt. In dem letzteren verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3; aber 1 At. von diesen drei Atomen Sauerstoff war mit Silberoxid, in dem aldehydsauren Salze, vereinigt und von diesem, bei dem Uebergange der Aldehydsäure in Essig-

säure, abgegeben worden. Die Formel $C_4H_6O_3$ drückt die Zusammensetzung der Essigsäure in ihren trocknen Salzen aus, und demzufolge mufs die Aldehydsäure durch $C_4H_6O_2$ dargestellt werden.

Die Aldehydsäure scheint ein Gemengtheil der sog. Lampensäure zu seyn, welche von *Davy* und *Faraday* zuerst beobachtet, von *Daniell* und *O'Connell* näher, wiewohl sehr unvollkommen, untersucht worden ist. Befestigt man nahe über dem Dochte einer Lampe, welche Alkohol oder Aether enthält, einen spiralförmig gewundenen Platindrath von gewisser Feinheit, und erhitzt denselben bis zum Glühen, so fährt der Drath in dem verdunstenden Alkohol oder Aetherdampf, der stets mit einer gewissen Menge Luft sich mischt, zu glühen fort. Man bemerkt, wenn man das Gesicht über diese Glühlampe hält, einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, welcher von einer Materie herrührt, die die Augen schmerzt und zu heftigen Thränen reizt. Wird über dieser Vorrichtung ein Verdichtungsapparat angebracht (ein Helm z. B. mit Ableitungsröhre), so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche ein Gemenge von mehreren Säuren enthält, zu denen namentlich Ameisensäure gehört (*O'Connell*). Die Salze mit alkalischer Basis, welche von *Daniell* mittelst dieser Säure dargestellt wurden, besafsen sehr nahe die Zusammensetzung der essigsauren, unterschieden sich aber wesentlich davon durch ihr Verhalten gegen Silber und Quecksilbersalze, deren Auflösungen, damit erwärmt, die Metalle regulinisch niederfallen liefsen unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Ein Theil des schweren Metalloxids blieb in der Auflösung als essigsaures Salz zurück. Dieses Verhalten veranlafste *O'Connell*, diese Säure für ein Gemenge von Essigsäure mit Ameisensäure zu erklären. Allein die Auflösungen der alkalischen Salze dieser Säure werden beim Abdampfen dunkelbraun, und die Säure selbst wird, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, dunkelbraun und dick, beim Erhitzen schwarz; dies sind Eigenschaften, welche weder der Essigsäure noch der Ameisensäure angehören, sondern mit denen der Aldehydsäure übereinstimmen; auch besitzen wohl beide Säuren einen stechenden Geruch, allein sie haben keine Wirkung auf die Augen. *Daniell* hielt die Lampensäure für Essigsäure in Verbindung mit einem harzartigen Körper. Eine nähere Untersuchung der aus Aldehyd und Silberoxid direct gebildeten Aldehydsäure mufs über ihre Identität mit der Lampensäure entscheiden.

Läfst man gewöhnlichen Salpeteräther, welcher ein Gemenge von Aldehyd mit salpetrigsaurem Aethyloxid ist, in der Lampe ohne Flamme auf eine ähnliche Weise verbrennen, so setzt sich am Platindrath eine hellgelbe, harzähnliche, stickstoffhaltige Materie ab, die in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löslich ist. Die wässerige Auflösung schmeckt bitter, röthet Curcuma und riecht nach Ammoniak, sie reducirt Silber- und Quecksilbersalze.

## *Acetylsäure. Essigsäure.* Symb. $\overline{A}$.

Formel der wasserhaltigen Säure: $C_4H_6O_3 + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff | = | 305,750 |
| 6 At. Wasserstoff | = | 37,439 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,000 |
| 1 At. wasserfreie Säure | = | 643,189 |
| 1 At. Wasser | = | 112,480 |
| 1 At. Essigsäurehydrat | = | 755,669 |

Der *rohe Essig* ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Die Alchemisten kannten den *Kupferspiritus*. *Stahl* und *Westendorf* lehrten eine reinere und stärkere Essigsäure, durch Zersetzung essigsaurer Salze vermittelst Schwefelsäure, gewinnen; *Löwitz* in Petersburg stellte 1793 zuerst das *Essigsäurehydrat* dar. Aus Wein, Bier und allen der geistigen Gährung fähigen Flüssigkeiten wurde schon in den frühesten Zeiten Essig bereitet; ein Auszug von gemalztem Getreide sowie zuckerige Flüssigkei-

ten liefern ebenfalls Essig. In diesen letzteren Fällen geht die Bildung des Weingeistes (d. h. die geistige Gährung) der weiteren Verwandlung in Essig voraus. Man beobachtete sehr frühzeitig, dafs hierbei die Temperatur der in Essig übergehenden geistigen Flüssigkeit und mit dem Weingeistgehalt derselben der Säuregehalt des Essigs zunahm, und dafs keine Essigbildung statt fand, wenn alle Luft abgeschlossen wurde. Da aber in den gegohrnen Flüssigkeiten, welche den gewöhnlichen Essig liefern, noch andere Materien enthalten sind, die sich bei Gegenwart von Luft ebenfalls verändern, und die Produkte dieser secundären Veränderung gleichzeitig mit denen, welche der Weingeist liefert, auftraten, so machte dieses eine wissenschaftliche Erklärung des wahren Vorgangs unmöglich. Man verglich den Essigbildungsprocefs mit der Gährung des Traubensaftes, mit welchem aber die Umwandlung des Weines in Essig nichts gemein hat, als dafs sie bei Luftzutritt vor sich geht, ohne dafs man sonst etwas hinzubringt. Daher die Bezeichnung *Essiggährung* von dieser Zeit her. Diese Ansichten erhielten eine bestimmtere Richtung durch die merkwürdige Entdeckung von *J. Davy*, welcher gefunden hatte, dafs Platinschwarz in Berührung mit Alkohol, indem er glühend wurde, zur Bildung von Essigsäure Veranlassung gab, und wurde diese Beobachtung in der Hand von *Döbereiner* der Schlüssel zur theoretischen Entwickelung der Verwandlung von Alkohol in Essigsäure. Er zeigte, dafs der Alkohol hierbei Sauerstoff aufnimmt, dafs sich neben Wasser und Essigsäure keine Kohlensäure bildet; aus dem Volumen des von einer gewogenen Quantität Alkohols aufgenommenen Sauerstoffgases bewies er, dafs zu 1 At. Alkohol 4 At. Sauerstoff treten, woraus sich nach der bekannten Zusammensetzung der Essigsäure der Schlufs ergab, dafs sich hierbei 1 At. Essigsäure und 3 At. Wasser bilden müssen, $C_4H_{12}O_2 + 4O = C_4H_6O_3 + 3H_2O$. Die Art, auf welche die 4 Atome Sauerstoff verwendet werden, ist S. 733 auseinandergesetzt. Die Essigbildung auf gewöhnlichem Wege bedarf in Beziehung auf die dabei nothwendige Mitwirkung fremder organischer Materien noch einiger Aufklärung, die sich, wie ausdrücklich hervorgehoben werden mufs, lediglich auf die vortheilhafte Weise erstreckt, wie sie dazu beitragen, um die Absorbtion des Sauerstoffs durch den Alkohol einzuleiten und zu begünstigen. Der chemische Procefs selbst ist eine Verbrennung in niederer Temperatur, die man bekanntlich, insofern sie organische Materien erfahren, Verwesung nennt.

Reiner oder mit Wasser verdünnter Alkohol säuert sich nemlich an der Luft nicht. In Wein oder Bier oder gegohrnen Flüssigkeiten, welche neben dem Alkohol noch fremde org. Materien enthalten, verschwindet bei Zutritt der Luft in einer angemessenen Temperatur der Alkohol und an seiner Stelle findet sich Essigsäure. Die nemliche Verwandlung erleidet der Alkohol, wenn ihm im verdünnten Zustande gewisse organische Materien, Malzextrakt, Honig, Wein, Weintrestern, Hefe oder schon fertiger Essig zugesetzt werden. Diese Materien nehmen also in gewissem Sinne Antheil an der Essigbildung, insofern sie den Alkohol fähig machen, Sauerstoff aufzunehmen, eine Fähigkeit, die er, wie bemerkt, im reinen Zustande nicht besitzt. Wenn man das Verhalten dieser Materien und alle Erscheinungen ins Auge fafst, so kann man sich über die Rolle, welche sie spielen, nicht täuschen. Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist absolut derselbe Vorgang, wie der Schwefelsäurebildungsprocefs, so wie durch das Stickstoffoxidgas der Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure übergetragen wird, auf eine völlig gleiche Weise verhalten sich diese organische Substanzen gegen den Weingeist, sie absorbiren Sauerstoffgas und versetzen es in einen Zustand, wo es fähig wird, von dem Alkohol aufgenommen zu werden. Versuche, welche neuerdings *de Saussure* über das Verhalten gährender Pflanzenstoffe gegen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bekannt gemacht hat, entfernen jeden Zweifel über diese Wirkungsweise. Feuchte Dammerde, angefeuchtete Pflanzenstoffe und Saamen, bei einer gewissen Temperatur mit diesen Gasen in Berührung, veranlassen eine Verschwindung beider, und zwar genau in dem Raumverhältnisse, wo sie Wasser bilden. Bei Abschlufs des Wasserstoff-

gases würden lediglich Oxidationsprodukte der organischen Materien selbst entstanden seyn. Denkt man sich das Wasserstoffgas durch Weingeistdampf ersetzt, so hat man alle Bedingungen der Essigbildung. Hobelspäne oder Sägespäne von Holz absorbiren an der Luft im feuchten Zustande mit ausserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoffgas, sie verschwinden nach und nach (verwesen), indem sich Kohlensäure und eine im Wasser lösliche Verbindung bildet; diese Absorbtionsfähigkeit bleibt die nemliche, wenn das Holz mit verdünntem Weingeist befeuchtet ist, aber in diesem Falle tritt der Sauerstoff an den Alkohol und es entsteht Essigsäure. Fein zertheiltes Platin verhält sich gegen Sauerstoffgas durchaus auf dieselbe Weise, in seinen Poren wird eine dem Volumen nach ausserordentlich grofse Menge verdichtet, ohne dafs hierbei eine eigentliche den Oxiden analoge Verbindung entsteht, denn dieser Sauerstoff kann unter der Luftpumpe wieder entfernt werden. In den organischen Materien würde dieser Sauerstoff nach und nach an die Elemente derselben treten, das Platin bleibt in diesem eigenthümlichen Zustande unverändert. Wird nun dieses Platin mit Weingeist befeuchtet, so tritt dieser verdichtete Sauerstoff an den Wasserstoff desselben, es entsteht *Aldehyd*, was bei Ueberschufs von Sauerstoff in *Essigsäure* übergeht. Das Platin fährt fort Sauerstoff anzuziehen und an den Weingeist abzugeben, ohne die geringste Aenderung zu erleiden; die organischen Materien nehmen aber in der höheren Temperatur bei dem Essigbildungsprocefs und durch den Einflufs des Sauerstoffs neue Formen an, es entstehen in der warmen Flüssigkeit, wie in warmen Mineralquellen, eigenthümliche Vegetationen, ähnlich den sog. *Thermalpflanzen*, die sich als sog. *Essigmutter* in grofser Menge, in Gestalt gelatinöser weifser Massen, in den Gefäfsen absetzen. Wein und Bier werden an der Luft nur dann sauer, wenn sie Materien enthalten, die fähig sind Sauerstoff anzuziehen. Der klarste junge Wein setzt bei der Aufbewahrung an einem kühlen Orte (in Kellern) noch mehrere Jahre lang sogenannte *Unterhefe* ab, sie wird gebildet durch die Oxidation gewisser stickstoffhaltiger Materien, welche in dem Wein gelöst sind; dieser Wein wird in höherer Temperatur zu Essig, so lange noch die kleinste Spur dieser Sauerstoff absorbirenden Materien darin enthalten ist; völlig abgelagerter Wein verliert aber diese Fähigkeit in dem Grade, als die Menge derselben abnimmt. Dasselbe findet statt bei dem Bier, was bei gewöhnlicher Temperatur in Fässern gegohren, was die sog. *Obergährung* erlitten hat, indem es noch eine reichliche Menge oxidationsfähige stickstoffhaltige Materie enthält. Läfst man aber das Bier bei einer niederen Temperatur, welche die Essigbildung verhindert, in weiten offenen Gefäfsen gähren, eine Gährung, welche 4—6 Wochen dauert, so tritt aller Sauerstoff der Luft an diese stickstoffhaltige Substanz, sie scheidet sich in unauflöslichem Zustande auf dem Boden der Gefäfse als sog. *Unterhefe* ab, und sobald diese Abscheidung vollständig erfolgt ist, hat dieses Bier seine Fähigkeit verloren, bei gewöhnlicher Temperatur sauer zu werden (*baierisches Bier*). Alle frische Pflanzenstoffe, oder Pflanzentheile, frische fleischige Früchte verhalten sich gegen den Sauerstoff der Luft wie das feinzertheilte Platin, bei Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol veranlassen und unterhalten sie die Säuerung d. h. die Oxidation des Weingeistes.

Man hat die Wirkung dieser organischen Materien bei dem Essigbildungsprocefs dem Einflufs einer eigenthümlichen Kraft, welche man *katalytische Kraft* genannt hat, zuschreiben wollen, welche Kraft, durch den blofsen Contakt mit gewissen Materien hervorgerufen, chemische Zersetzungen und Verbindungen bedingt, ohne dafs diese Materien nun, wie bei andern chemischen Processen, directen Antheil daran nehmen; allein es kann keine Frage seyn, dafs man die Schwefelsäurebildung ebenfalls zu den sog. katalytischen Processen gerechnet haben würde, wenn nicht zufällig die Färbung des Stickstoffoxidgases bei Gegenwart von Sauerstoff und die Entfärbung der entstandenen salpetrigenSäure durch schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser, die wahre Rolle, die dieses Gas in der That übernimmt, entschleiert hätte.

Das Vorhergehende wird das Verfahren bei der gewöhnlichen Essigfabrikation verständlich machen.

Im Kleinen liefern 100 Th. Wasser, 13 Th. Branntwein, 4 Th. Honig und 1 Th. Weinstein, oder 120 Th. Wasser, 12 Th. Branntwein, 3 Th. brauner Zucker, 1 Th. Weinstein und $^1/_2$ Th. Sauerteig, an einem warmen Orte stehend, nach einigen Wochen einen starken und angenehmen Essig.

**§. 107.** Im Grofsen wendet man einen Auszug von gemalztem Getreide an, welches man der geistigen Gährung unterworfen, in offenen Gefäfsen mit etwas Zusatz von Sauerteig gewöhnlich in geheizten Zimmern, sog. Essigstuben, bis zur vollendeten Essigbildung stehen läfst.

In Weinländern wird hierzu Wein angewendet, welcher einen gewissen Grad von Säure beim Aufbewahren bekommen hat; er wird mit etwas Essig vermischt, in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weintrestern (*grappes des raisins*) angefüllt sind, stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wird die Flüssigkeit an dem unteren Theile des Gefäfses abgelassen, wodurch Luft an die Stelle derselben tritt; die von der alkoholhaltigen Flüssigkeit durchdrungenen Trestern erwärmen sich unter Absorbtion des Sauerstoffs dieser Luft, und bei abwechselndem Aufgiefsen und Ablassen geht die Essigbildung sehr schnell vor sich. Durch Zusatz von mehr oder weniger Branntwein wird, wie oben erwähnt, der Essig nach Belieben verstärkt.

Durch Beachtung aller zur Oxidation des Alkohols günstigen Bedingungen, nemlich angemessene Temperatur, ungehinderter Zutritt der Luft und möglichst grofse Oberfläche der Flüssigkeit, kann die Zeit, in welcher die Essigbildung vor sich geht, ausnehmend verkürzt werden. Die sog. *Schnellessigfabrikation* ist auf die Einhaltung dieser von der Wissenschaft vorgeschriebenen Erfordernisse gebaut.

Die erste Bekanntmachung dieses Verfahrens rührt von *Wagenmann* und *Schützenbach* her. Man bedient sich dazu eines Gemenges von 1 Th. Branntwein (von 80 p. c. Alkoholgehalt) und 4—6 Th. Wasser, dem man im Anfang etwas ($^1/_{1000}$) Sauerteig oder Weinessig, oder Honig, Malzauszug, Syrup zusetzt. Man bedient sich zur Säuerung dieses Gemisches eines Apparates, der aus einem hohen cylindrischen Fasse besteht, welches oben und unten mit Löchern versehen ist, um der Luft Durchgang zu verstatten. In dieses Fafs werden Hobelspäne von Weifsbuchenholz mäfsig fest eingetreten, welche man mit starkem Essig getränkt hat. Die zu säuernde Flüssigkeit wird tropfenweise durch diese Hobelspäne fliefsen gelassen, wodurch ihre Oberfläche bis ins Unendliche vermehrt wird. Die Flüssigkeit wird beim ersten Aufgiefsen bis zu 24—28° erwärmt, sehr schnell steigt die Temperatur von selbst im Innern des Fasses bis auf 38—40°, bei welcher Temperatur sie stehen bleibt, wenn die Operation fortgesetzt und im guten Gange erhalten wird. Wenn die Flüssigkeit zwei- bis dreimal durch die Späne gelaufen ist, so ist aller darin enthaltene Alkohol in Essigsäure verwandelt, was in 24—36 Stunden geschieht. Es ist klar, dafs alle weingeisthaltigen Flüssigkeiten, namentlich Trauben- und Obstweine, sich zur Säuerung in diesem Apparate eignen.

Ist nur soviel Sauerstoff in der Luft, welche durch das Fafs hindurchstreicht, als der Alkohol nöthig hat, um zu *Aldehyd* zu werden, — nicht genug also um den Aldehyd in *Essigsäure* zu verwandeln, — so entweicht

der Aldehyd in der entsauerstofften Luft, man erleidet einen entsprechenden Verlust an Essigsäure. Wenn man eine gewisse Quantität des Essigs destillirt und das Destillat mit Aetzkali erhitzt, so zeigt die entstehende braune Färbung die Gegenwart des Aldehyds an. Es ist zweckmäfsig, die aus den Essigbildern entweichende Luft durch aufgesetzte Holzröhren ausserhalb des Lokals zu leiten. Zusatz von aromatischen gewürzhaften Stoffen, flüchtigen Oelen, so wie die kleinste Spur von Holzessig, verhindert die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure.

Ein guter Essig zum Haus- und Arzneigebrauche mufs für 1 Unze 30 bis 32 Gran trocknes kohlensaures Kali sättigen; er enthält in diesem Falle nahe 5 p. c. wasserfreie Essigsäure, das spec. Gewicht desselben wechselt von 1,01 — 1,03.

Enthält der Essig fremde organische Materien in Auflösung, so veranlassen diese eine fortschreitende Zersetzung der Essigsäure; indem sie nach und nach verschwindet, finden sich an ihrer Stelle schleimige, gallertartige Materien, oder weifse rahmartige Flocken und Häute. Sehr oft entsteht in dem Essig entweder bei seiner Darstellung oder bei seiner Aufbewahrung eine unendliche Menge von Thieren, sog. Essigaalen, die man mit blofsen Augen erkennen kann; ihre Erzeugung soll sich verhindern lassen, wenn die Oeffnungen, durch welche Luft zu der in Essig übergehenden Flüssigkeit tritt, mit feinem Mousselin überzogen wird. Durch Erhitzen zum Sieden werden diese Thiere getödtet.

*Verfälschung des Essigs* mit Mineralsäuren, namentlich mit Schwefelsäure und Salzsäure, entdeckt man mit Barytsalzen oder salpetersaurem Silberoxid. Es ist zu beachten, dafs die meisten Essigsorten geringe Mengen von schwefelsauren Salzen enthalten. Weinessig enthält Weinstein; der mit Silber- und Barytsalzen ebenfalls weifse Niederschläge giebt, aber die letztern lösen sich in Salpetersäure. Eine Auflösung von Brechweinstein trübt sich mit jedem Essig, welcher Mineralsäuren enthält (*Kühne*). Enthält er scharfe Pflanzenstoffe, *Capsicum annuum*, *Daphne Mezereum*, *Rad. pyrethri*, so werden diese Beimischungen bemerkbar, sobald der Essig mit einem Alkali, am besten mit kohlensaurem Kalk, gesättigt worden ist.

§. 108. Der angenehme, erquickende Geruch der meisten Essigarten rührt von Essigäther her. Man unterscheidet *Weinessig* (rothen und weifsen), *Bier-* und *Malzessig;* sie enthalten neben Essigsäure alle in dem Wein und Malzauszug enthaltenen aufgelösten fremden Materien. Durch Destillation erhält man daraus eine reinere, von allen nicht flüchtigen Gemengtheilen befreite, obwohl an Säuregehalt geringere, Essigsäure, *destillirten Essig.* Zusatz von gepulverter Holzkohle verhindert das Brandigwerden. Er ist wasserhell, unveränderlich beim Aufbewahren. Der saure extractartige Rückstand (*Sapo aceti*) giebt bei einer zweiten Destillation einen schwächeren destillirten Essig. Ein sehr wasserhaltiger Essig kann durch Gefrieren, obwohl mit bedeutendem Verlust, verstärkt werden. Der aus Branntwein und Wasser in der Schnellessigfabrikation dargestellte Essig kann in seiner Reinheit dem destillirten gleichgestellt werden. Durch trockne Destillation des Holzes erhält man den *Holzessig*, die rohe *Holzsäure* (*Acidum pyrolignosum crudum*). Im Grofsen kann man ihn durch schickliche Vorrichtungen bei Holzbrennereien in Meilern oder Oefen erhalten. Die Säure wird mechanisch von Theer und Oel geschieden. Es ist eine dunkelbraune Flüssigkeit von brenzlichem sauren Geruch und Geschmack. Durch Rectifikation derselben in gläsernen

Destillirapparaten bis auf ¼ Rückstand erhält man daraus die *rectificirte Holzessigsäure (Acidum pyro-lignosum rectificatum)*. Diese ist eine mehr dünnflüssige, heller gelbbraune, durchsichtige Flüssigkeit, welche der vorhergehenden ähnlich, jedoch minder widerlich empyreumatisch riecht und schmeckt. Beide Flüssigkeiten bestehen hauptsächlich aus Essigsäure und Wasser; der Gehalt an ersterer ist beträchtlicher als in rohem Essig. Ausserdem enthalten sie sogenanntes brenzlich-ätherisches Oel, d. i. ein Gemisch von Paraffin und Eupion, wohl auch Naphthalin; ferner sogenanntes Brandharz und Brandextract (*Berzelius*); desgleichen brenzlichen Holzessiggeist, Holzgeist und Kreosot, welchen Theilen sie ihre Farbe, den besondern Geruch und Geschmack und eigene medicinische Kräfte verdanken. Der Holzessig wirkt giftig, besonders der unrectificirte.

### *Reine Essigsäure. Essigsäurehydrat.*

Zusammensetzung und Formel siehe oben.

Nur in Verbindung mit Wasser bekannt.

§. 109. *Darstellung:* Aus trocknen essigsauren Salzen durch Destillation mit Schwefelsäurehydrat. Im Grofsen: 1) 3 Th. vollkommen ausgetrocknetes, fein pulverisirtes, essigsaures Natron bringt man in eine Retorte von doppeltem Rauminhalt, und setzt 9,7 Th. Schwefelsäurehydrat, welches man vorher durch Aufkochen von Wasser und aller salpetrigen Säure gereinigt und bis zu 50° erkalten gelassen hat, hinzu. Durch die heftige Wärmeentwickelung bei der Zersetzung des essigsauren Salzes destillirt ⅛ der Essigsäure von selbst über, man destillirt bei gelinder Wärme bis der Rückstand vollkommen flüssig geworden ist. Das zuerst von selbst übergehende Destillat ist schwächer als das später kommende; das ganze Destillat wird zur Befreiung von etwas Schwefelsäure und übergespritztem schwefelsaurem Natron einer Rectifikation unterworfen. Man erhält im Ganzen 2 Th. concentrirte Säure von 20 p. c. Wassergehalt. Die letzten zwei Drittel des Rectifikats werden besonders aufgefangen und in einem verschliefsbaren Gefäfse einer Temperatur von 4—5° über 0° ausgesetzt; hierbei kristallisirt das Essigsäurehydrat, die mehr wasserhaltige bleibt flüssig und wird von den Kristallen abgegossen. Durch eine neue Schmelzung der Kristalle für sich und eine zweite Kristallisation erhält man das reine *Essigsäurehydrat, Eisessig*.

2) Oder man unterwirft 3 Th. vollkommen trocknes essigsaures Bleioxid mit 0,8 Schwefelsäurehydrat der Destillation und verfährt wie angegeben. Früher erhielt man die reine Säure weniger vortheilhaft und verunreinigt durch Essiggeist (*Aceton*), durch trockne Destillation des getrockneten, kristallisirten essigsauren Kupferoxids (*Kupferspiritus*). Ein Ge-

halt von schwefliger Säure wird vor der Rectifikation durch Zusatz von etwas braunem Bleihyperoxid (Braunstein ist hierzu weniger tauglich) entfernt. Bei Digestion mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron giebt eine Essigsäure, welche 20 p. c. Wasser enthält, einen Theil desselben an das Salz ab; davon abgegossen und rectificirt liefert sie eine gröfsere Menge Essigsäurehydrat.

§. 110. *Eigenschaften:* Kristallisirt unter 17° C. in wasserhellen, breiten, glänzenden, durchsichtigen Blättern und Tafeln; schmelzbar über 17° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit von 1,063 spec. Gewicht und durchdringendem, eigenthümlichem Geruch; von höchst beifsendem Geschmack; zieht auf der Haut weifse Blasen; die flüssige Säure siedet bei 120°, raucht schwach an feuchter Luft und zieht Wasser daraus an; mischbar in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, sowie vielen ätherischen Oelen; löst Kampher und verschiedene Harze auf. Der Dampf der erhitzten Essigsäure läfst sich entzünden, verbrennt mit blafsblauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure mischt sich damit, die Mischung bräunt und schwärzt sich beim Erhitzen, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure ist ohne bemerkbare Einwirkung, durch Ueberjodsäure zerlegt sie sich in Ameisensäure, Iodsäure und freies Iod. In der Kälte und im Dunkeln wird sie durch Chlor nicht zerlegt; bei Einwirkung des Sonnenlichts wird ihr Wasserstoff, in der Form von Salzsäure, abgeschieden und ersetzt durch ein Aequivalent von Chlor (*Chloracetylsäure*). In Dampfgestalt durch eine schwach glühende Röhre getrieben, zerlegt sie sich in Kohlensäure und Aceton, in hoher Temperatur zerlegt sich das Aceton in brennbare Gasarten, unter Absatz von Kohle.

### *Essigsäurehydrat und Wasser.*

§. 111. Beim Vermischen von Essigsäurehydrat mit einem gewissen Verhältnifs Wasser ist das Volumen der Mischung kleiner als das der Bestandtheile zusammen, und das spec. Gewicht gröfser als wie das des Hydrats der Säure für sich. Ein mit seinem gleichen Gewichte Wassers vermischtes Essigsäurehydrat besitzt dasselbe spec. Gewicht wie die reinste Säure. Eine Mischung von 77,2 Hydrat und 22,8 Wasser besitzt das höchste spec. Gewicht = 1,079, sie siedet bei 104°. Diese Säure enthält genau 3 Atome Wasser auf 1 At. wasserfreie Säure. Die zu medicinischen und andern Zwecken angewendete, mehr wasserhaltige, Essigsäure wird stets aus essigsauren Salzen durch Destillation mit, mehr oder weniger verdünnter, Schwefelsäure gewonnen. Die unter dem Namen *concentrirter Essig* im Handel vorkommende Säure gewinnt man aus dem, aus Holzessig dargestellten, *essigsauren Natron*. 10 Theile kristallisirtes Salz destillirt man mit 6 Th. Schwefelsäurehydrat, in kupfernen oder eisernen Gefäfsen mit aufgesetztem Helm von Steinzeug oder Glas. Die erhaltene

Säure wird rectificirt und das erstere schwächere Destillat für sich aufgefangen. Man erhält eine Säure von 1,035 spec. Gewicht, wovon 2 Theile 1 Theil kohlensaures Kali sättigen.

Bei allen andern Säuren nimmt, in Mischungen derselben mit Wasser, das specifische Gewicht mit der Menge des zugesetzten Wassers ab; bei der Essigsäure nimmt es bis zu einem gewissen Punkte zu, woher es kommt, dafs eine Säure von einem höheren specifischen Gewichte weniger Alkali neutralisirt, als die stärkste Essigsäure. Man schrieb früher diese ungewöhnliche Erscheinung einer veränderten Zusammensetzung zu, und da man damals die Ameisensäure nur unvollkommen kannte und für eine Art Essigsäure hielt, so schreibt sich hierher die Annahme einer *essigen* Säure. *Dumas* macht übrigens auf bestimmte Unterschiede in dem Verhalten der im Handel vorkommenden Sorten von Essigsäure aufmerksam. Das reine Hydrat der Essigsäure löst nemlich Quecksilberoxid ohne Veränderung auf und verbindet sich damit; manche andre Essigsorten, mit dem nämlichen Oxid zusammengebracht, bilden hingegen nur essigsaures Quecksilberoxidul, ohne dafs man einsieht, wohin die Hälfte des Sauerstoffs, den das Oxid abgab um zu Oxidul zu werden, hingekommen ist. Dieses Verhalten scheint offenbar auf einen Gehalt von fremden Materien in den gewöhnlichen Sorten von concentrirtem Essig hinzuweisen.

*Prüfung auf ihre Reinheit.* Das reine Essigsäurehydrat mufs wasserhell, leicht kristallisirbar und entzündlich seyn. Sie darf nicht brenzlich oder nach schwefliger Säure riechen, mit Wasser verdünnt weder mit Barytsalzen noch mit Silbersalzen einen Niederschlag geben. Salpetersäure entdeckt man darin, wenn die Säure mit etwas Indiglösung versetzt und gekocht, die blaue Farbe der letzteren in Gelb verwandelt.

*Anwendung.* Der Eisessig wird gewöhnlich als Riechmittel bei Ohnmachten, der destillirte und gemeine Essig wird in der Pharmacie zur Darstellung vieler Arzneimittel angewendet; der rohe Holzessig ist seines Gehaltes an Kreosot und anderer empyreumatischen Stoffe wegen als äusserliches Mittel gegen bösartige hartnäckige Geschwüre und Wunden sehr geschätzt; dient ferner zum Conserviren des Fleisches und leicht verderblicher animalischer Stoffe.

### *Essigsäure und Basen.*

§. 112. Die Essigsäure bildet mit dem *Ammoniak* und den *Metalloxiden* lösliche Salze, mit Ausnahme einiger ihrer Verbindungen mit *Molybdän-* und *Wolfram-Oxid*, welche unlöslich sind; das *Silberoxid-* und *Quecksilberoxid-Salz* sind schwerlöslich.

Der Sauerstoff der Base verhält sich in den *neutralen* Salzen zu dem der Säure wie 1 : 3. Sie bildet *basische* Salze mit anderthalb und dreimal so viel Basis, wie in den neutralen. Alle essigsauren Salze werden durch die Hitze zerstört. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden liefern bei der trocknen Destillation im Rückstand kohlensaure Salze, während *Aceton* (Essiggeist) mit dem Kristallwasser der Salze überdestillirt. Da die wasserfreie Essigsäure ihren Elementen nach die Bestandtheile von 1 At. Aceton und 1 At. Kohlensäure enthält, so erklärt sich diese Zersetzung leicht. Das Aceton ist meistens mehr oder weniger mit einem brenzlichen Oele verunreinigt, dessen Ursprung auf seiner eignen Zersetzung in der mehr oder weniger hohen Temperatur beruht. Die andern essigsauren Salze ge-

ben unter denselben Umständen ein Gemenge von Essigsäure, Kohlensäure und Aceton, während entweder Metalloxide oder regulinische Metalle zurückbleiben.

Die Auflösung der essigsauren Alkalien erleiden für sich, namentlich bei Ueberschufs von Alkaligehalt, im verdünnten Zustande eine eigenthümliche Art von Zersetzung, die Base findet sich nemlich mit Kohlensäure verbunden und es erzeugen sich in der Flüssigkeit schleimige gelatinöse Materien oder Vegetationen.

Beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure. Man erkennt auf die zuverlässigste Weise die Gegenwart der Essigsäure oder eines essigsauren Salzes, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit Bleioxid in der Kälte digerirt. Das Bleioxid löst sich auf und beim Vorhandenseyn von Essigsäure reagirt die Auflösung alkalisch. Essigsaure Salze mit alkalischer Basis lassen sich mit Eisen, Chromoxid und Zinnoxidsalzen ohne Veränderung mischen, werden aber diese Mischungen zum Sieden erhitzt, so schlägt sich in der heifsen Flüssigkeit alles Eisenoxid, Zinnoxid, Chromoxid als basisches Salz vollständig nieder. Läfst man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so löst er sich nach dem Erkalten wieder auf.

## *Essigsaures Aethyloxid, Essigäther, Essignaphtha (Aether aceticus, Naphtha acetica).*

Formel: $C_4 H_6 O_3 + C_4 H_{10} O$ oder $\bar{A}$, AeO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| 1 At. Aethyloxid | = | 468,146 |
| 1 At. Essigäther | = | 1111,335 |

Die Bereitung des Essigäthers lehrte zuerst *Lauragais* 1759. *Scheele* erklärte 1782, dafs die Bildung des Essigäthers ohne Anwendung einer Mineralsäure (vorzüglich Schwefelsäure) nicht gelinge, dieses bestätigte 1805 *Bucholz*, 1806 *Schulze* und *Lichtenberg*. (Durch wiederholte Destillation einer Mischung von Essigsäure und Weingeist bildet sich jedoch nach und nach etwas Aether, aber immer sehr wenig, während eine Spur von Schwefelsäure die Essigätherbildung auffallend befördert.) *Dumas* und *Boullay* stellten 1827 viele Versuche über diese und die vorhergehenden Aetherarten zur Ausmittelung ihrer Bestandtheile an (Journal de pharm. Mars 1828, und Magazin für Pharm. Bd. 22. S. 33.)

**§. 113.** *Darstellung.* 16 Th. wasserfreies essigsaures Bleioxid, 4½ Th. Alkohol und 6 Th. Schwefelsäurehydrat, oder 10 Th. kristallisirtes essigsaures Natron, 15 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. Weingeist von 80—85 p. c. werden der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in eine tubulirte Retorte gebracht, so lange Kalkhydrat zugesetzt, als noch saure Reaction bemerkbar ist, sodann ein gleiches Volumen Chlorcalcium hinzugefügt und nach einigen Stunden im Wasserbade rectificirt. Man erhält ein dem Weingeist gleiches Gewicht reinen Essigäther. Die letzten Spuren eines etwaigen Alkoholgehaltes entfernt man durch eine neue Di-

gestion mit Chlorcalcium; nachdem man ihn davon abgegossen hat, rectificirt man ihn zum zweitenmal. Die Schwefelsäure wird mit dem Alkohol gemischt und nach dem Erkalten auf das feingepulverte Salz in der Retorte gegossen; man giebt im Anfang wenig, zuletzt ziemlich starkes Feuer; es mufs für eine möglichst gute Abkühlung Sorge getragen werden; beigemischter Aether geht im Anfang der Rectifikation über.

Früher wurde der Essigäther durch Destillation von concentrirter Essigsäure mit Alkohol, wiewohl wenig vortheilhaft, dargestellt; kann auch erhalten werden, wenn 6 Th. trocknes schwefelsaures Aethyloxidkali oder ein anderes dieser Doppelsalze mit starker Essigsäure im Wasserbade destillirt wird. Bildet sich überall, wo Alkohol der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wird, oder wenn Essigsäure in dem Moment, wo sie aus einer andern Verbindung frei wird, in Berührung mit Alkohol kommt, bei der Zersetzung von essigsaurem Kali in Alkohol durch Kohlensäure, bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Weingeist.

*Erklärung.* Saures schwefelsaures Aethyloxid zerlegt sich mit essigsaurem Natron oder Bleioxid in saures schwefelsaures Natron, oder schwefelsaures Bleioxid und essigsaures Aethyloxid.

§. 114. *Eigenschaften.* Farblose, brennbare, leicht entzündliche, mit gelber Flamme brennende Flüssigkeit von höchst angenehmen, eigenthümlich erfrischenden Geruch, siedet bei 74°, von 0,89 spec. Gew. bei 15°, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, läfst sich in reinem Zustande unverändert aufbewahren, bei Wasser- oder Weingeistgehalt wird er mit der Zeit sauer; löst sich in 7 Th. Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs. (Mit Chlorcalcium anhaltend geschüttelt löst er eine gewisse Quantität davon auf und erstarrt damit zu einem weifsen kristallinischen Brei, aus welchem bei Zusatz von Wasser der Aether wieder abgeschieden wird.) Besonders leicht zerlegbar durch Alkalien. Mit Vitriolöl erhitzt zerfällt er in Aether und Essigsäure; Salzsäure bildet damit leichten Salzäther, und Salpetersäure Salpeteräther, unter Freiwerden der Essigsäure, *Duflos.* — 1 Theil Essigäther und 3 Theile Weingeist bilden den *essigätherhaltigen Weingeist*, versüfsten Essiggeist (*Spiritus acetico-aethereus*, Liquor anodinus vegetabilis). Er löst ferner die ätherischen Oele, viele Harze u. s. w, überhaupt in der Regel dieselben Substanzen, welche auch Aether löst. Mit 2 Theilen Weingeist und 9 Theilen essigsaurem Eisenoxid vermischt, ist es die Tinctura Ferri acetici aetherea.

Seine *Reinheit* erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Er mufs den reinen, angenehm ätherischen Geruch und Geschmack, so wie das angezeigte specifische Gewicht haben. Darf sich nicht in einem gröfsern Verhältnifs als wie 1 — 7 mit Wasser verbinden; mufs sich leicht und vollständig verflüchtigen. Darf Lackmus nicht röthen und durch Hydrothionsäure nicht gefärbt werden.

*Medicinische Anwendung:* Der Essigäther wird wie die vorhergehenden officinellen Aether-Arten innerlich und äusserlich verwendet.

### *Essigsäure und Ammoniak.*

*Saures essigsaures Ammoniak. Darstellung:* Gleiche Theile essigsaures Kali und Salmiak werden innig gemengt bei möglichst niederer Temperatur der Destillation unterworfen. Es entwickelt sich im Anfange reines Ammoniakgas, später geht saures Salz in Gestalt einer schweren, dicken, farblosen Flüssigkeit über, die bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. *Eigenschaften:* Strahlige, von nadelförmigen, durchsichtigen, farblosen Kristallen gebildete Masse, reagirt sauer, zerfliefslich an der Luft, in jedem Verhältnifs in Wasser und Alkohol löslich.

*Neutrales.* Man schmilzt das vorhergehende saure Salz im Wasserbade und leitet durch Aetzkalk getrocknetes Ammoniakgas hinzu, bis dafs es nach und nach eine feste Beschaffenheit annimmt. Oder man sättigt kristallisirtes und geschmolzenes Essigsäurehydrat mit Ammoniakgas. *Eigenschaften:* Feste weifse Masse, geruchlos, im Wasser und Alkohol sehr löslich, von schwach saurer Reaction, verliert in höherer Temperatur Ammoniakgas und wird zu saurem Salz.

### *Neutrales flüssiges essigsaures Ammoniak (Liquor ammoniaci acetici)*

Formel: $C_4 H_6 O_3$, $N_2 H_6$, $H_2 O$ oder $\bar{A}$, Am + aq.

*Synonyme:* Minderer's Geist, im verdünnten Zustande (Spiritus seu Liquor Mindereri, Liquor Acetatis ammonici, Acetas Ammoniae dilutus).

Diese Flüssigkeit beschrieb zuerst *Boerhaave* 1732 und führte sie als Arzneimittel ein; später empfahl *Minderer*, vorzüglich in Schottland, das Mittel, und nachher benannte man es nach seinem Namen.

§. 115. *Darstellung:* Das flüssige essigsaure Ammoniak bereitet man sich am einfachsten, indem 6 Theile wässeriges Aetzammoniak von 0,96 genau mit concentrirtem Essig gesättigt, dann der Mischung so viel Wasser zugesetzt wird, dafs das Ganze 24 Theile beträgt. Zur bessern Reinigung schüttelt man die neutrale Flüssigkeit mit etwas frischgeglühter (etwa $^1/_{30}$ — $^1/_{20}$) Kohle und filtrirt. Man setzt zweckmäfsig etwas weniger Wasser zu und wäscht das Filter mit Wasser nach, bis das angegebene Verhältnifs durch ist. Bemerkt man genau, wieviel concentrirter Essig zur Neutralisation nöthig war, so braucht man später nur beide Flüssigkeiten in dem gefundenen Verhältnifs zu mischen. Der Zusatz von Kohle ist nöthig, um den Beigeruch, der vom Salmiakgeist herrührt, zu entfernen. Die neueste preufsische Pharmacopöe von 1829 läfst geradezu ätzenden Salmiakgeist mit concentrirtem Essig sättigen, ohne Wasserzusatz. Nach mehreren neuern Pharmacopöen bereitet man dieses Mittel, indem 3 Theile trocknes einfach kohlensaures Ammoniak mit concentrirtem Essig vollkommen gesättiget, und der neutralen Flüssigkeit so viel Wasser zugesetzt wird, bis das Ganze 24 Th. beträgt. Dabei ist zu bemerken, dafs man reines, selbstbereitetes, kohlensaures Ammoniak anwende; denn das käufliche ist, wie S. 327 angeführt wurde, öfters ungleich an Ammoniakgehalt und zuweilen bleihaltig. Man erhält also ein ungleiches Produkt in der Stärke, und zuweilen ein metallhaltiges. Gleiche Theile dieser stärkern Flüssigkeit und Wasser geben nach mehreren neuen Pharmacopöen das *verdünnte essigsaure Ammoniak* oder den *Spiritus Mindereri.* Ursprünglich bereitete man den *Spiritus Mindereri* durch Sättigen von destillirtem, auch rohem (Wein-) Essig, mit trockenem oder flüssigem kohlensauren Ammoniak, und nach *Bucholz* verhält sich die Stärke des nach der frühern preussischen Pharmacopöe bereiteten essigsauren Ammoniaks zu diesem ursprünglichen wie 6 zu 1! — Bei einem so häufig angewendeten Mittel ist es wirklich nothwendig, dafs mehr Uebereinstimmung in den Vorschriften wäre, sonst erhält man in jedem kleinen Staate, unter demselben Namen, ein anderes Produkt. — Mit gewöhnlichem destillirtem Essig läfst sich nur schwierig eine neutrale Flüssigkeit erhalten, auch verdirbt sie mit der Zeit. (Nach *Bronner* verdirbt der mit gereinigtem Holzessig bereitete Spir. Mindereri im verdünnten Zustande besonders leicht. Magazin f. Pharmacie Bd. 19. S. 149.)

**§. 116.** Die *Eigenschaften* des flüssigen essigsauren Ammoniaks sind: Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwach erwärmendem und etwas stechend salzigem Geschmack (die verdünnte Flüssigkeit schmeckt fade salzig). In der Hitze ist es, unter theilweiser Zersetzung, vollständig flüchtig. Anfangs entweicht Ammoniak, dann *saures essigsaures Ammoniak*, welches beim Verdampfen leicht in Nadeln krystallisirt.

*Prüfung auf seine Reinheit:* Die Flüssigkeit mufs wasserhell und neutral seyn (darf weder Lakmus- noch Rhabarber-Papier ändern). Concentrirte Schwefelsäure mufs Essigsäure, Kali oder Kalk mufs Ammoniak entwickeln. Hydrothionsäure darf keine Farbe veranlassen. Essigsaures Silberoxid und Barytsalze dürfen keine Niederschläge veranlassen. Beim Erhitzen mufs es sich leicht und vollständig verflüchtigen. Das specifische Gewicht der concentrirten Flüssigkeit ist 1,04.

*Medicinische Anwendung:* Wird häufig innerlich in Mixturen gegeben. Darf nicht mit stärkern Mineralsäuren oder mit fixen Alkalien vermischt werden. Desgleichen zerlegen es viele Mittelsalze, welche eine stärkere Säure enthalten, wie schwefel-, salpeter- und salz-saure Erd- und Metall-Salze.

## *Essigsaures Kali* (*Kali aceticum*).

Formel: $C_4 H_6 O_3$, KO oder $\overline{A}$, KO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| 1 At. Kali | = | 589,920 |
| 1 At. essigsaures Kali | = | 1233,109 |

*Synonyme:* Geblätterte Weinsteinerde (Acetas kalicus seu Potassae, Lixivae, Terra foliata Tartari, Arcanum Tartari).

Das essigsaure Kali beschrieb zuerst *Raymund Lullius* im 13ten Jahrhundert. Es findet sich in einigen Mineralquellen.

**§. 117.** Man bereitet das essigsaure Kali durch Sättigung von concentrirter Essigsäure oder destillirtem Essig mit reinem kohlensaurem Kali und Abdampfen bis zur Trockne, wobei man stets etwas Essigsäure vorwalten läfst. (Wird ohne diese Vorsicht leicht alkalisch und im trocknen Zustande gelb oder von brauner Farbe.) Oder man fällt essigsaures Bleioxid mit etwas überschüssigem kohlensaurem Kali, trennt den Niederschlag durch Filtriren, sättigt das freie Kali mit reiner Essigsäure und dampft zur Trockne ab, nachdem man sich vorher durch Einleiten von etwas Schwefelwasserstoffgas von der Abwesenheit alles Bleies überzeugt hat.

**§. 118.** Die *Eigenschaften* des essigsauren Kali's sind: Es kristallisirt etwas schwierig in verworrenen, langen, dünnen Nadeln und Säulen. Gewöhnlich erhält man es beim gelinden Abdampfen in sehr lockeren, weifsen, sich fettig anfühlenden Schuppen. Hat einen erwärmenden, etwas stechend und angenehm süfslich salzigen Geschmack. In der Hitze wird es zerstört (s. §. 112.) An der Luft zerfliefst es leicht; ist sehr leicht in Wasser löslich. Eine Auflösung von essigsaurem Kali löst in der Siedhitze eine beträchtliche Menge schwefelsaures Bleioxid

auf und läfst es beim Erkalten nur zum Theil fallen. 1 Theil in 2 Th. Wasser gelöst ist das *flüssige essigsaure Kali (Liquor Kali acetici, Acetas Potassae seu Kalicus liquidus, Liquor terrae foliatae tartari).* Löst sich leicht in Weingeist. Eine gesättigte Lösung desselben in Alkohol wird durch Kohlensäure, die man durchleitet, zersetzt, es schlägt sich doppelt kohlensaures Kali nieder unter Bildung einer reichlichen Menge essigsauren Aethyloxids. Die wässerige Auflösung absorbirt reichlich Chlorgas und nimmt die bleichenden Eigenschaften der unterchlorigsauren Salze in hohem Grade an. Das trockne Salz mit arseniger Säure zusammen destillirt liefert Alkarsen. Es findet sich in vielen Pflanzensäften aufgelöst und giebt beim Verbrennen der Pflanzen kohlensaures Kali.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs schön weifs und vollkommen neutral seyn, leicht in Wasser und Weingeist löslich, mit Säuren übergossen darf die concentrirte Lösung keinen Weinstein bilden. Die Prüfungen auf Salz- und Schwefel-Säure und Metallgehalt sind wie bei essigsaurem Ammoniak.

*Medicinische Anwendung.* Das essigsaure Kali wird innerlich in Mixturen gegeben. Es darf mit keiner starken Mineral- und Weinsteinsäure, ferner mit keinem Salz vermischt werden, welches eine stärkere Säure als Essigsäure, und eine schwächere Base als Kali enthält. — In Pulver- und Pillen-Form kann es wegen seiner Zerfliefslichkeit nicht gegeben werden. — Uebergiefst man in einem trockenen verschliefsbaren Glase 1 Th. mit $^1/_2$ Vitriolöl, so erhält man das *saure Riechsalz.*

Nach Dr. *Thomson* erhält man *saures essigsaures Kali,* wenn eine Auflösung von gleichen Aequivalenten essigsaurem Kali und Essigsäure im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdampfen gelassen wird. Es kristallisirt in dünnen, breiten, durchsichtigen Blättern und enthält 6 Atome Kristallwasser.

## *Essigsaures Natron (Natrum aceticum).*

Formel: $C_4H_6O_3$, NaO + 6aq oder $\bar{A}$, NaO + 6aq.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| 1 At. Natron | = | 390,900 |
| 1 At. wasserfr. Salz | = | 1034,089 |
| 6 At. Wasser | = | 674,880 |
| 1 At. krist. Salz | = | 1708,969 |

*Synonyme:* Kristallisirbare geblätterte Weinsteinerde (Terra foliata tartari cristallisabilis, Acetas natricus seu Sodae). Dieses Salz wurde 1767 von *Fr. Meyer* dargestellt.

**§. 119.** Man erhält das essigsaure Natron im Kleinen auf ähnliche Weise wie das essigsaure Kali, indem man die verdünnte oder concentrirte Essigsäure mit reinem kohlensaurem Natron sättigt oder Bleizucker mit kohlensaurem Natron fällt. Die reine bleifreie Lösung dampft man zur schwachen Syrupconsistenz ab und läfst langsam erkalten.

Dieses Salz wird im Grofsen aus rohem Holzessig dargestellt und dient zur Darstellung der concentrirten und reinen im Handel vorkommenden Essigsäure. — Man verfährt im Allgemeinen auf folgende Weise: Der rohe Holzessig wird rectificirt und anfänglich mit kohlensaurem Kalk (Kreide), zuletzt

mit Kalkmilch vollkommen neutralisirt. (Auf 1000 Th. Holzessig werden gewöhnlich 125—128 Th. Kreide und 2—3 Th. gebrannter Kalk verbraucht; gibt beim Abdampfen zur Trockne 190—200 Th. trocknes Kalksalz.) Die concentrirte Auflösung wird heifs mit schwefelsaurem Natron versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; es schlägt sich hierbei ein Doppelsalz von Gyps mit schwefelsaurem Natron nieder, während essigsaures Natron in Auflösung bleibt. (Auf 125 Kreide werden gewöhnlich 800 Th. kristallisirtes oder 350—360 wasserfreies schwefelsaures Natron verbraucht, auf 1 At. kohlens. Kalk 2 At. schwefelsaures Natron.) Nach dem Erkalten setzt man etwas kohlensaures Natron hinzu, um den letzten Rest von Kalk zu entfernen, filtrirt und dampft die Lauge in kupfernen oder bleiernen Gefäfsen ab; sobald sie ein spec. Gewicht von 1,356 erreicht hat, läfst man sie nach dem Klären in Gefäfsen von Thon oder Eisenblech kristallisiren. Mit der Mutterlauge setzt man dieses Verfahren fort, so lange man noch Kristalle erhält. (Anstatt die rohe Essigsäure mit Kalk zu neutralisiren und durch schwefelsaures Natron in essigsaures Natron zu verwandeln, ist es meistens vortheilhafter, sie direct mit roher Sodalauge zu sättigen, oder sich dazu des Schwefelnatriums zu bedienen, was man durch Glühen von Glaubersalz mit Kohle erhält.)

Die gefärbten Kristalle des rohen holzessigsauren Natrons werden nun zur weiteren Reinigung in einem eisernen Kessel solange geschmolzen, als man noch das Entweichen von brenzlichem Oel bemerkt. Nach Verschwinden alles Rauchs und Geruchs wird der schwarze kohlige Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen und die klare Auflösung zum zweitenmal zur Kristallisation gebracht. Das Salz, von der Beschaffenheit wie man es nun erhält, dient zur Darstellung der gewöhnlich im Handel vorkommenden concentrirten Essigsäure. Soll es zur Gewinnung von ganz reiner Säure benutzt werden, so mufs es einer zweiten Schmelzung und Kristallisation unterworfen werden.

§. 120. Die *Eigenschaften* des essigsauren Natrons sind: Es kristallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen, mit abgestumpften scharfen Seitenkanten und Ecken, gewöhnlieh in undeutlich ausgebildeten, langen gestreiften Säulen oder Spiefsen (über die Anomalien bei der Kristallisation dieses Salzes s. S. 165); schmeckt angenehm kühlend, salzig. Löst sich in seinem dreifachen Gewicht Wasser von gew. Temperatur, in seinem gleichen Gew. kochendem, in 5 Th. Alkohol, verwittert an trockner Luft, schmilzt in der Wärme zuerst in seinem Kristallwasser unter starkem Aufblähen, bei höherer Temperatur wird das trockne Salz flüssig, verträgt eine schwache Glühhitze ohne Zersetzung. Das wasserfreie geschmolzene Salz zerspringt nach dem Erkalten mit lebhaftem Geräusch nach allen Richtungen. (Bei einem Gehalt von essigsaurem Kali ist es zerfliefslich.)

Die *Prüfung auf seine Reinheit* ist wie bei essigsaurem Kali; es mufs luftbeständig seyn, oder in trockener warmer Luft zerfallen, nicht zerfliefslich, sonst ist es kalihaltig. — Es wird wie jenes Salz angewendet, kann aber auch, da es nicht zerfliefslich ist, in Pulverform gegeben werden. Es müssen dieselben Substanzen wie bei essigsaurem Kali, so wie auch Kalisalze mit schwächerer Säure vermieden werden.

*Essigsaurer Baryt* (*Baryta acetica*) Formel: $\bar{A}$, BaO + aq wird erhalten durch Zerlegen des Schwefelbaryums oder kohlensauren Baryts mit Essigsäure und Kristallisiren der klar filtrirten und bis zum Kristallhäutchen verdampften Lösung; am besten durch freiwilliges Verdunsten an der Luft. Kristallisirt in weifsen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen, rhomboidischen, unregelmäfsig achtseitigen Säulen u. s. w., von widerlich stechendem Geschmack; reagirt alkalisch; ist in Wasser leichtlöslich, löslicher in kaltem als in heifsem, die gesättigte kalte Lösung kristallisirt zum Theil beim Erhitzen, und hellt sich wieder auf beim Erkalten; auch in Weingeist etwas löslich. Wenn es in gesättigter Auflösung unterhalb 15° kristallisirt, so enthalten die Kristalle 3 At. Wasser; sie besitzen die Form des essigsauren Bleioxids und verwittern. Ueberhalb 15° kristallisirt enthält das Salz nur 1 At. Kristallwasser (6,6 p. c.)

*Essigsaurer Strontian.* Formel: $\bar{A}$, SrO + $\frac{1}{2}$ aq.

*Darstellung* wie beim essigsauren Baryt. Die Kristalle, welche sich über 15° bilden, enthalten 1 Aeq. Wasser auf 2 At. Salz, das in niederer Temperatur kristallisirte enthält 4 At. (26 p. c.) Wasser, sie verwittern an der Luft und sind in $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser löslich.

*Essigsaurer Kalk* (*Calcaria acetica*) Formel: $\bar{A}$, CaO kann auf gleiche Art durch Zerlegung des kohlensauren Kalks mit Essigsäure erhalten werden. (Das einfache Hydrat greift aber trockenen kohlensauren Kalk nicht an; *Pelouze.*) Er wird im Grofsen bei der Holzessigbereitung erhalten. Kristallisirt in seidenglänzenden Säulen und Nadeln, von etwas herbem, bitter salzigem Geschmack; zerfällt bei 80° R. und läfst sein Kristallwasser fahren; phosphorescirt stark, wenn er bis auf 97° R. erhitzt und im Dunkeln gerieben wird. Ist leicht in Wasser löslich; die Lösung efflorescirt leicht beim Verdampfen. — Nicht officinell, dient aber zur Darstellung der reinen Essigsäure und mehrer essigsaurer Salze, wie essigsauren Natrons, Bleizuckers u. s. w. aus brenzlicher Essigsäure.

*Essigsaure Bittererde.* Formel: $\bar{A}$, MgO.

Leichtlösliches, sehr bitter schmeckendes, schwer kristallisirbares Salz.

*Essigsaure Thonerde* (*Alumina acetica*). Formel: $3\bar{A}$, $Al_2O_3$.

*Darstellung:* Durch wechselseitige Zersetzung von essigsaurem Baryt mit einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde. *Eigenschaften:* Unkristallisirbares, unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen Masse eintrocknendes Salz, sehr löslich in Wasser, von stark zusammenziehendem Geschmack, in mäfsiger Wärme wird es zerlegt in Essigsäure und in ein in Wasser unlösliches basisches Thonerdesalz. Die Auflösung kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden, sie besitzt aber die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Erwärmen zu trüben unter Absetzung von basischem Salz, wenn derselben eine Menge neutraler Salze von andern, namentlich Mineral-Säuren mit alkalischer Basis zugesetzt werden. Eine concentrirte Auflösung wird beim Erhitzen zu einem weifsen gallertartigen Brei, der beim Erkalten völlig wieder verschwindet, indem er sich wie-

der auflöst. Die leichte Zersetzbarkeit in der Wärme und die eben erwähnten Eigenschaften geben diesem Salz in der Färberei eine hohe Wichtigkeit; es dient nemlich als Mittel, um die Zeuge, welche zu den meisten Farbestoffen keine Verwandtschaft besitzen, mit unlöslichem und farblosem Thonerdehydrat zu überziehen, welches durch seine Neigung, sich mit Pigmenten zu verbinden, in hohem Grade ausgezeichnet ist, und das damit überzogene Zeug fähig macht, den Farbstoff aufzunehmen d. h. sich zu färben. Man nennt diese Operation *beitzen*. Die eigentliche in der Färberei dienende Beitze ist essigsaure Thonerde, welche durch wechselseitige Zersetzung von Alaun mit essigsaurem Bleioxid bereitet wird, in dem Verhältniſs, daſs alles schwefelsaure Kali des Alauns unzersetzt darin vorhanden bleibt (auf 120 Bleizucker 100 Alaun). Man verdickt diese Flüssigkeit mit Gummi, Stärke, Pfeifenerde, und bedruckt damit die Stellen, welche gebeitzt werden sollen. Nach der Hand setzt man das Zeug der Einwirkung einer höheren Temperatur aus, wodurch die Essigsäure ausgetrieben wird, während die damit verbunden gewesene Thonerde oder ein basisches unlösliches Thonerdesalz auf dem Zeuge fest haftet. Wird nach dem Auswaschen das Zeug in eine Farbenflotte getaucht, so nehmen nur die gebeitzten Stellen die Farbe an. Wird das Zeug in verdünnter Beitze zu einer gewissen Temperatur erwärmt, so schlägt sich die Thonerde oder das basische unlösliche Salz auf die Fasern des Zeuges nieder, und aus der warmen Flüssigkeit herausgenommen und abgewaschen kann es nun gefärbt werden.

### *Essigsaures Manganoxidul.* Formel: $\overline{A}$, MnO.

*Darstellung:* Entweder direct durch Auflösung von Manganoxidul in Essigsäure oder für die gewöhnlichen Anwendungen in der Färberei durch wechselseitige Zersetzung von essigsaurem Kalk mit schwefelsaurem Manganoxidul, welches letztere als Nebenprodukt bei der Chlorbereitung mit Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein gewonnen wird. Man sättigt die Auflösung des letzteren in der Kälte mit Kreide, wodurch alles Eisenoxid abgeschieden wird, und mischt sie alsdann in concentrirter Lösung mit dem essigsauren Kalk, wo sich Gyps und essigsaures Manganoxidul bildet, was als Beitzmittel dient, namentlich um auf Zeugen eine braune, solide Farbe hervorzubringen.

Das reine essigsaure Manganoxidul löst sich in 3,5 Wasser und Alkohol und kristallisirt in farblosen, an der Luft unveränderlichen, rhomboidalen Säulen.

### *Essigsaures Zinkoxid* (*Zincum aceticum*).

Formel: $\overline{A}$, ZnO + 3aq.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| 1 At. Zinkoxid | = | 503,230 |
| 1 At. wasserfreies Salz | = | 1146,419 |
| 3 At. Wasser | = | 337,440 |
| 1 At. krist. Salz | = | 1483,859 |

Die Verbindung war schon *Wenzel* bekannt.

**§. 121.** Man bereitet das essigsaure Zinkoxid durch Auflösen des Metalls oder Oxids in Essigsäure und Kristallisiren der gesättigten Auflösung.

**§. 122.** Die *Eigenschaften* des essigsauren Zinkoxids sind: Es kristallisirt in biegsamen, weiſsen, glänzenden, schiefen rhombischen und sechsseitigen Blättchen oder Tafeln von talkartigem Ansehen und Perlmutterglanz. Die Lösung hat die Eigenschaft, beim freiwilligen Verdunsten in schönen moos-

artigen Dendriten zu effloresciren); ist luftbeständig, schmeckt herb metallisch. In Wasser ist es leicht löslich, die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelzink und durch Gallustinktur weifs gefällt (*Schindler*). Nach *demselben* existirt auch essigsaures Zinkoxid mit 1 At. Wasser.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs weifs seyn. Die Lösung darf durch Hydrothionsäure nur weifs gefällt werden, bei vorherrschender Säure darf sie nichts fällen, ebensowenig dürfen Barytsalze sie fällen. Ammoniak mufs es weifs fällen, der Niederschlag mufs in überschüssig zugesetztem Ammoniak wieder verschwinden. Beim Verbrennen mufs es reines Zinkoxid hinterlassen.

*Medicinische Anwendung.* Wird, jedoch selten, wie schwefelsaures Zinkoxid gebraucht. Dient vorzüglich zur Bereitung von Cyanzink.

### *Essigsaures Eisenoxidul.* Formel: $\overline{A}$, FeO.

§. 123. *Darstellung:* Man löst Schwefeleisen in concentrirter Essigsäure auf, oder man fällt Bleizucker mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxidul, oder man bringt Eisenspäne mit Essigsäure zusammen. Einen möglichen Oxidgehalt entfernt man nach Zusatz von freier Säure durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösung dampft man bei Abschlufs der Luft am besten in einer Retorte ab; läfst man sie in concentrirtem Zustande erkalten, so erstarrt sie zu einer grünlich weifsen aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse, welche sehr löslich in Wasser ist und mit grofser Begierde Sauerstoff aus der Luft anzieht. Ist im reinen Zustande nicht officinell, macht aber einen Bestandtheil der längst bekannten *gemeinen Eisentinktur* (*Tinctura Martis adstringens*) aus, welche bereitet wird, indem man 1 Th. Eisenfeile mit 6 Th. rohem Essig kocht und die gesättigte Auflösung bis auf den vierten Theil verdampft; diese wird mit etwas Zimmtwasser versetzt. — Ist jetzt wenig mehr gebräuchlich. — Dient in der Färberei als Beitze.

Die *Tinct. Acetatis Ferri, Pharm. Edinb. et Dublin.*, ist eine Lösung des essigsauren Eisenoxiduls in Weingeist; wird erhalten durch Digestion eines Gemenges von 1 Th. Eisenvitriol und 2 Th. essigsaurem Kali in 20 Th. rectificirtem Weingeist.

### *Essigsaures Eisenoxid (Ferrum aceticum oxydatum).*

*Synonyme* (mit Essignaphtha vermischt): *Klaproth'sche* Eisentinktur, (Tinct. Ferri acetici aetherea, Acetas oxydi Ferri liquidus).

Diese Verbindung wurde von *Klaproth* 1802 beschrieben.

§. 124. *Darstellung.* Man löst frisch niedergeschlagenes, wohlausgewaschenes und durch Pressen von allem Wasser möglichst befreites Eisenoxidhydrat in gelinder Wärme in mäfsig starker Essigsäure und filtrirt. (Am besten dient hiezu das Eisenoxidhydrat, was durch Fällung einer Auflösung von metallischem Eisen in Salpetersäure mit kohlensaurem Natron oder Kali erhalten wird.) Enthält das Eisenoxidhydrat Kali oder Eisenoxidul, so wird es von der Säure nicht gelöst. Am reinsten erhält man es durch wechselseitige Zersetzung von essigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxid, weniger rein wenn anstatt des Barytsalzes essig-

saures Bleioxid genommen wird. 9 Th. dieser Auflösung und ein Gemisch von 1 Th. Essignaphtha mit 2 Th. höchstrectificirtem Weingeist ist die officinelle *ätherhaltige essigsaure Eisentinktur*, die in wohlverschlossenen Gefäfsen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden mufs.

§. 125. *Eigenschaften.* Dunkelbraungelbe Flüssigkeit von herbsaurem stark eisenhaftem Geschmack.

Das essigsaure Eisenoxid verhält sich wie die essigsaure Thonerde. Die Auflösung läfst sich nemlich zum Sieden erhitzen ohne Veränderung, entläfst beim Abdampfen Essigsäure, während ein basisches Salz bleibt; bei starkem Erhitzen des Rückstandes erhält man nur Eisenoxid.

Wird aber der Auflösung schwefelsaures Kali, Salpeter oder andere Salze zugesetzt, so trübt sie sich beim Sieden, alles Eisenoxid scheidet sich in der Hitze ab und löst sich beim Erkalten wieder auf. Durch sehr vorsichtiges Abdampfen einer reinen Auflösung bleibt ein basisches Salz, was sich im Wasser mit tief brauner Farbe löst und dessen Auflösung durch Blutlaugensalz und bei Zusatz einer Säure als Berlinerblau gefällt wird. Ein Gemenge von essigsaurem Eisenoxid mit essigsaurem Eisenoxidul dient in der Färberei als Beitzmittel und zum Schwarzfärben, es hat den Vorzug vor dem schwefelsauren und andern Eisenoxidsalzen, dafs die Säure die Zeuge nicht angreift; es wird für diesen Zweck direkt aus Eisenschnitzel und roher oder gereinigter Holzessigsäure bereitet, die man bei Zutritt der Luft sich mit dem Eisenoxid, was sich bildet, sättigen läfst.

*Prüfung auf ihre Reinheit und Güte.* Die Tinktur mufs dunkel rothbraun, fast undurchsichtig, aber klar seyn. Durch den Geruch und Geschmack müssen sich ihre Bestandtheile zu erkennen geben. Salzsäure- und Schwefelsäure-Gehalt geben Silbersolution und Barytsolution zu erkennen. Wird etwas davon verdampft und der Rückstand geglüht, so mufs es reines Eisenoxid seyn. Färbt Hydrothionsäure den in Säuren aufgelösten Rückstand, so ist die Tinktur unrein.

*Medicinische Anwendung.* Die Tinktur wird innerlich gegeben. Sie darf mit keinen Substanzen, welche auf die Eisenoxidsalze (S. 519) oder die essigsauren Salze (S. 747) zeriegend wirken, gegeben werden.

### *Essigsaures Kobaltoxid.*

*Darstellung:* Durch Auflösung des kohlensauren Kobaltoxids oder des Kobaltoxidhydrats in Essigsäure. Die rothe Auflösung giebt beim Verdampfen eine violette zerfliefsliche Salzmasse. Die mit Kochsalz versetzte Flüssigkeit giebt eine sog. sympathetische Tinte, die das Papier nicht angreift. Die schwache rothe Farbe derselben ist, wenn die Schrift trocken ist, nicht sichtbar, wird aber beim Erwärmen deutlich blau. Neutrales essigsaures Kobaltoxid wird durch Schwefelwasserstoff vollständig als Schwefelkobalt niedergeschlagen, beim Vorhandenseyn von freier Essigsäure entsteht keine Fällung.

### *Essigsaures Nickeloxid.*

Grüne Kristalle von süfslich metallischem Geschmack, löslich in 6 Th. Wasser, nicht in Alkohol. Verhält sich gegen Schwefelwasserstoff wie das essigsaure Kobaltoxid.

### *Essigsaures Bleioxid.*

Die Essigsäure verbindet sich in mehrern Verhältnissen mit Bleioxid. Das neutrale Salz, bekannt unter dem Namen *Bleizucker*, enthält gleiche Atomgewichte Essigsäure und Bleioxid, ein zweites enthält auf 2 At. Säure drei At. Oxid (anderthalbbasisches), ein drittes enthält auf 1 At. Säure 3 At.

Oxid (drittel essigsaures Bleioxid), ein viertes enthält auf dieselbe Menge Säure 6 At. Bleioxid (sechstel essigsaures Bleioxid).

### *Neutrales essigsaures Bleioxid (Plumbum aceticum).*

Formel: $\bar{A}$, PbO + 3aq.

| | |
|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = 643,189 |
| 1 At. Bleioxid | = 1394,500 |
| 1 At. wasserfr. Salz | = 2037,689 |
| 3 At. Wasser | = 337,440 |
| 1 At. kryst. Salz | = 2375,129 |

*Synonyme.* Bleizucker (Saccharum Saturni, Acetas plumbicus). Dieses Salz war schon im 15ten Jahrhundert bekannt.

§. 126. *Darstellung.* Entweder durch Auflösung des Oxids (Massicot, Bleiglätte) in der Säure, oder durch Behandlung von metallischem Blei mit Essig bei Zutritt der Luft.

1) Gewöhnlich wird concentrirte Essigsäure von 8° B. aus Holzessig mit der zur Sättigung nöthigen feinpulverisirten Glätte gemengt, worauf die Auflösung mit starker Wärmeentwickelung sogleich erfolgt, durch etwas später angebrachte Wärme wird sie vollkommen beendigt. Je nach dem mehr oder weniger compacten Zustaude, in welchem man das Salz zu erhalten wünscht, läfst man diese Auflösung geradezu oder mit mehr oder weniger Wasser gemischt erkalten, wodurch man entweder eine feste weifse kristallinische Masse oder deutlich ausgebildete Kristalle erhält. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen gefärbte Kristalle, welche durch eine zweite Kristallisation gereinigt werden. Die letzten Mutterlaugen, welche keine Kristalle mehr geben, zerlegt man mit kohlensaurem Natron und erhält kohlensaures Bleioxid, was als Bleioxid zur Wiederauflösung verwendet wird, und essigsaures Natron, aus dem man wieder Essigsäure darstellt. Die Rückstände von der Behandlung der Glätte enthalten Kupfer, Silber und Blei, sie werden wie Silbererze benutzt. Das mit dem Bleioxid sich lösende Kupferoxid wird durch Einlegen von metallischem Blei in die Auflösung vollständig abgeschieden.

Bei Anwendung von gewöhnlichem Essig zur Auflösung der Glätte erhält man stets gefärbte, schwer zu reinigende Kristalle, und je schwächer derselbe ist, desto mehr unlösliches sechstel essigsaures Bleioxid wird hierbei gebildet. Um farbloses Salz zu erhalten mufs entweder aus Brantwein bereiteter farbloser Essig genommen oder der gewöhnliche mufs vorher destillirt werden. Der Auflösung wird vor dem Abdampfen etwas überschüssige Säure zugesetzt.

2) Das metallische Blei, was direkt zu dieser Darstellung dienen soll, wird geschmolzen und löffelweise in einen kupfernen Kessel getragen, dem man eine rotirende Bewegung giebt. Indem das Blei erstarrt, erhält man es in Form von äusserst dünnen Blechen, welche dem Sauerstoff der Luft eine grofse Oberfläche darbieten; man bringt sie in offne Thonschüsseln und übergiefst sie mit Essig, so dafs sie zur Hälfte damit bedeckt sind; das benetzte und der Luft ausgesetzte Metall oxidirt sich mit grofser Schnelligkeit, es entsteht Bleioxid, was sich in der Säure löst. Die Flüssigkeit wird oftmals des Tages von dem Blei ab- und wieder aufgegossen und die Bleche umgewendet. Die gesättigte Flüssigkeit wird von trübenden darin herumschwimmenden Bleitheilchen durch Absetzen geklärt und zur Kristallisation abgedampft.

§. 127. Die *Eigenschaften* des einfach essigsauren Bleioxids sind: Es kristallisirt in weifsen, durchsichtigen, geraden rhomboidischen Säulen, mit zwei auf den schmalen Endkanten aufgesetzten Flächen zugeschärft, oder in Nadeln; schmeckt widerlich süfs und zusammenziehend, wirkt giftig, Gegengifte siehe Bleiessig §. 131. Röthet schwach Lakmus, grünt aber auch Violensaft. An der Luft verwittert es schwach, und verliert dabei etwas Essigsäure; ist dann nicht mehr ohne Trübung in Wasser löslich. Bei 57,5° schmilzt es leicht und läfst beim vorsichtigen Erwärmen das Kristallwasser fast ohne allen Verlust an Säure fahren, es bleibt wasserleeres Salz, aus gleichen At. Bleioxid und Essigsäure bestehend. In stärkerer Hitze wird es zerlegt, liefert in trockener Destillation vorzüglich viel Aceton, es bleibt sehr feinzertheiltes pyrophorisches kohlenhaltiges Metall. Der Bleizucker löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in anderthalb Theilen Wasser und in 8 Th. Alkohol. Die wässerige Lösung wird nach *Walchner* (Magazin für Pharm. Bd. 17. S. 140) durch Kohlensäure partiell zersetzt; 100 Theile Bleizucker liefern 54 Theile kohlensaures Bleioxid. Aetzammoniak fällt die wässerige Lösung in der Kälte nicht, sondern verwandelt das neutrale Salz in dreifach basisches; mit einem Ueberschufs Ammoniak erhitzt schlägt sich Bleioxid kristallinisch nieder.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Er mufs schön kristallisirt und weifs seyn, sich leicht und vollständig in Wasser lösen (soll zuweilen mit gröblich gepulvertem Schwerspath vermengt werden). Die Lösung mufs durch Schwefelsäure vollständig gefällt werden. Verflüchtigt sich die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen nicht vollständig, so enthält er fremde Salze. Ebenso mufs Hydrothionsäure alles Feuerbeständige als Schwefelblei fällen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure darf sich nur Essigsäure, keine rothen Dämpfe, entwickeln. Beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen darf er nur kohlenhaltiges Blei hinterlassen.

*Anwendung.* Der Bleizucker wird (mit Vorsicht!) innerlich in Pulverform und in Lösungen gegeben, häufig aber äusserlich in wässerigen Lösungen. Ist fast eben so leicht zersetzbar als der Bleiessig. — Dient in der Pharmacie zu mehreren Präparaten (zur Darstellung der Essigsäure und mehrerer essigsauren Salze, Essignaphtha u. s. w.).

### *Anderthalb basisch essigsaures Bleioxid.*

Formel: $2\bar{A} + 3PbO$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Essigsäure | = 1286,38 |
| 3 At. Bleioxid | = 4183,49 |
| 1 At. anderth. bas. Salz | = 5469,87 |

§. 128. *Darstellung.* Trocknes neutrales essigsaures Bleioxid wird in einer Porzellanschaale oder einer Retorte so lange bei gelindem Feuer erhitzt, bis die flüssig gewordene Masse von selbst zu einer porösen weifsen Masse erstarrt; sie wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung zur Syrupsdicke eingedampft und stehen gelassen.

§. 129. *Eigenschaften.* Perlmutterglänzende, blättrige, concentrisch vereinigte, sechsseitige Blätter, unveränderlich

in der Luft und im luftleeren Raume, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, von alkalischer Reaction, wird durch Kohlensäure, unter Bildung von Bleiweifs, in neutrales Salz verwandelt. Giebt bei Digestion mit Bleioxid drittel und sechstel essigsaures Salz.

*Bildung.* Von 3 Atomen essigsaurem Bleioxid trennen sich die Elemente von 1 At. wasserfreier Essigsäure in der Form von Kohlensäure und Aceton.

Der nach der preufsischen Pharmacopöe durch kalte Digestion bereitete Bleiessig enthält dieses anderthalbbasische Salz.

### *Drittel essigsaures Bleioxid.*

Formel: $\bar{A}$, 3PbO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643;189 |
| 3 At. Bleioxid | = | 4183,490 |
| 1 At. zweifach bas. Salz | = | 4826,679 |

§. 130. *Darstellung im kristallisirten Zustande.* Man vermischt eine kalt gesättigte Auflösung von Bleizucker mit ihrem Fünftel Volumen Aetzammoniak und läfst ruhig stehen. *In Auflösung:* 7 Th. geglühte und geschlämmte Bleiglätte und 6 Th. krist. essigsaures Bleioxid werden mit 30 Th. Wasser in einem zu verschliefsenden Gefäfse übergossen und an einem mäfsig warmen Orte unter öfterem Umschütteln digerirt, bis das ungelöste Oxid eine ganz weifse Farbe angenommen hat. Früher wurde destillirter oder roher Essig mit Bleiglätte im Ueberschufs gekocht und die Flüssigkeit bis zu 1,24 — 1,5 spec. Gewicht abgedampft; etwaigen Kupfergehalt entfernt man durch eingelegtes Blei.

§. 131. *Eigenschaften.* Die reine Auflösung liefert beim Abdampfen in kohlensäurefreier Luft eine weifse undurchsichtige Masse, welche aus feinen Nadeln besteht. Das aus Aetzammoniak und Bleizucker erhaltene Salz stellt seidenglänzende lange feine Nadeln dar, welche leichtlöslich im Wasser und wasserfrei sind. In der Pharmacie ist es nur im flüssigen Zustande gebräuchlich, welches wasserhell, oder, bei Anwendung von rohem Essig, zum Theil mehr oder weniger gelb oder bräunlich gefärbt ist (spec. Gewicht siehe oben, die Vorschriften weichen in dieser Hinsicht sehr von einander ab, es wird von 1,24, 1,36, 1,42 bis 1,5 verlangt); etwas dickflüssig; von süfsem und herbem Geschmack; reagirt alkalisch, wirkt giftig. Gegengifte: Schwefelsaure Alkalien. — Das officinelle Präparat enthält fast immer eine veränderliche Menge einfach essigsaures Bleioxid beigemischt (s. oben.). — Die Löung setzt mit der Zeit etwas sechstel essigsaures und kohlensaures Bleioxid ab (daher die Niederschläge in den Standgläsern von Extractum Saturni), gleichzeitig entsteht einfach essigsaures Bleioxid. Schneller noch wird es beim Verdünnen mit Wasser, besonders kohlensäurehaltigem, in die genannten Verbindungen zerlegt (*Aqua Goulardi*). Die Lösung des arabischen Gummi's schlägt sie auch nieder; desgleichen, ausser den bei den Bleioxidsalzen angezeigten Verbindungen, sehr stark Sublimatlösung (s. auch unten). Ueberschüssiges Ammoniak fällt daraus sechstel essigsaures Bleioxid. In Weingeist ist es unlöslich.

Papier, Holz etc. mit Bleiessig getränkt und ausgetrocknet, werden dadurch ausnehmend entzündlich; sie glimmen fort wie Zunder.

*Seine Reinheit und Güte* erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Die Flüssigkeit mufs klar seyn, das verlangte specifische Gewicht haben, stark alkalisch reagiren, mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt sich nicht blau färben.

*Medicinische Anwendung:* Aeusserlich, mit Wasser vermischt. 1 Theil in 24 Theilen Wasser gelöst, ist das *Goulard'sche Wasser (Aqua saturnina, Aqua vegeto-mineralis Goulardi, Subacetas Plumbi dilutus).* — Darf nicht mit Substanzen vermischt werden, welche mit Bleioxidsalzen Niederschläge bilden (S. 504) und die essigsauren Salze zersetzen; schon Kohlensäure zersetzt es. — Mit eiweifs- und käse-haltigen Substanzen (Milch u. s. w.), so wie mit den meisten Extracten, Gummi u. s. w., gerinnt es. Der Bleiessig ist Ingredienz vom *Ceratum Saturni.*

### *Sechstel essigsaures Bleioxid.*

Formel: $\bar{A}$, 6PbO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| 6 At. Bleioxid | = | 8367,000 |
| 1 At. sechstel essigs. Salz | = | 9010,189 |

**§. 132.** *Darstellung:* Man giefst Bleizuckerlösung oder Bleiessig in einen Ueberschufs von kaustischem Ammoniak. Wird stets in mehr oder weniger grofsen Mengen beim Zusammenbringen von verdünnter Essigsäure mit Bleioxid, oder von Bleizuckerauflösung mit Bleioxid gebildet. (Es besteht daraus der weifse Schlamm, der bei Darstellung des Bleiessigs ungelöst zurückbleibt.)

**§. 133.** *Eigenschaften:* Weifser, unter dem Mikroskop kristallinischer Niederschlag, in kochendem Wasser etwas löslich und sich daraus in glänzenden federförmigen Kristallen absetzend. Verliert im luftleeren Raume alles Wasser. Schwärzt sich beim trocknen Erhitzen nicht, sondern liefert Essiggeist und Kohlensäure wie die andern essigsauren Bleioxide. (Ist neuerlichst von *Payen* als Bleioxidhydrat beschrieben worden.) Das gewöhnliche Bleiweifs ist stets ein Gemenge von diesem Salz mit kohlensaurem Bleioxid.

*Essigsaures Kupferoxidul.* Produkt der Zersetzung des neutralen essigsauren Kupferoxids durch trockne Destillation. Legt sich in dem obern Theile der Retorte in Gestalt perlmutterglänzender, farbloser Blättchen oder einer schneeähnlichen, wolligen Vegetation an. Unveränderlich in feuchter Luft. Mit Wasser zusammengebracht zerlegt es sich in Kupferoxydulhydrat und bei Zutritt der Luft in essigsaures Kupferoxid. Wenig löslich in Weingeist.

### *Neutrales essigsaures Kupferoxid.*

Formel: $\bar{A}$, CuO + aq und $\bar{A}$, CuO + 5aq.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| 1 At. Kupferoxid | = | 495,700 |
| 1 At. Wasser | = | 112,480 |
| 1 At. krist. Salz | = | 1251,369 |

*Synonyme.* Destillirter Grünspan, Grünspanblumen (Acetas cupricus, Flores Viride Aeris, Acetas Oxydi Cupri).

Auch diese Verbindung ist schon lange bekannt. — *Proust* zeigte aber zuerst die Verschiedenheit des neutralen essigsauren Kupferoxids von dem basischen.

**§. 134.** Das neutrale essigsaure Kupferoxid wird durch Auflösen des Grünspans in Essigsäure, oder durch Fällen des Kupfervitriols (S. 544) mit seinem gleichen M. G. Bleizucker, und Kristallisation der filtrirten Flüssigkeit erhalten.

**§. 135.** Die *Eigenschaften* des neutralen essigsauren Kupferoxids sind: Es bildet dunkelgrüne, schiefe rhomboidische Säulen, mit zwei Flächen zugeschärft; hat einen herben, widerlich metallischen Geschmack. — An der Luft werden die Kristalle nach und nach undurchsichtig und dunkler grün; beschlagen dann mit einem hellgrünen Pulver. Beim Erhitzen verbrennen sie mit lebhafter grüner Flamme. Der trocknen Destillation ausgesetzt entweicht zuerst Wasser, später erhält man Essiggeist, Essigsäure und Gasarten, es bleibt ein Rückstand von feinzertheiltem, sehr leicht entzündlichem Kupfer; man erhält 48 — 49 p. c. Essiggeist haltende Essigsäure.

Eine Auflösung von diesem Salz, mit Zucker, Honig etc. vermischt und erhitzt, zerlegt sich unter Fällung von rothen, octaedrischen, sehr kleinen Kristallen von Kupferoxidul; die rückbleibende Flüssigkeit ist grün und wird bei hinreichendem Zuckergehalt durch Alkalien nicht gefällt. — Ist in 13,4 kaltem und 5 kochendem Wasser löslich. — Löst man Grünspan in Wasser, welches durch Essigsäure sauer gemacht ist, und läfst die Auflösung unterhalb 8° kristallisiren, so setzen sich daraus Kristalle von neutralem essigsaurem Kupferoxid ab, welche 5 At. Wasser enthalten. Die Kristalle sind geschobene vierseitige Prismen von der Farbe des Kupfervitriols; auf 30° erwärmt zerfallen die Kristalle zu einem Brei von regelmäfsigen *grünen* Kristallen des gewöhnlichen Salzes unter Abscheidung von 4 At. Wasser. (*Wöhler.*)

*Anwendung.* Als Arzneimittel selten; zum Theil kommt es als Zusatz zu Salben. Ehedem benutzte man es zur Bereitung der concentrirten Essigsäure. — Dient auch als Malerfarbe.

## *Zweifach basisches essigsaures Kupferoxid.*

**Formel:** $\bar{A}$, 2CuO + 6aq oder $\bar{A}$, CuO, 5aq + CuO, aq.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| | 2 At. Kupferoxid | = | 991,390 |
| | 6 At. Wasser | = | 674,880 |
| | 1 At. zweifach basisches Salz | = | 2309,459 |
| oder | 1 At. neutr. essigs. Salz (mit 5 aq) | = | 1701,289 |
| | 1 At. Kupferoxidhydrat | = | 608,180 |
| | 1 At. zweif. basisches Salz | = | 2309,469 |

*Synonyme.* Grünspan, Spangrün, Subacetas cupricus, Aerugo, Viride aeris, Vert degris.

**§. 136.** Man bereitet den Grünspan im Grofsen, indem erhitzte Kupferbleche mit sauer gährenden Weintrestern geschichtet und 4 — 6 Wochen liegen gelassen werden. Der erzeugte Grünspan wird abgekratzt, gewöhnlich mit Essig zu Brei angerieben und in Formen gedrückt oder meist in Säcken von Leder geprefst. Oder man schichtet Kupferplatten mit in Essig getränkten dicken Tüchern und verfahrt wie vorher. Das Kupferoxid erzeugt sich hier auf ähnliche Weise, wie das Bleioxid bei der Bleiweifsfabrikation. Der nach der ersten Methode bereitete Grün-

span ist blau, der andere grün; die Zusammensetzung des letzteren weicht von der des ersteren ab. Das sich auf kupfernen Gefäfsen durch die Einwirkung der feuchten Luft oder Kochsalz haltiger Flüssigkeiten bildende grüne Pulver, was man gewöhnlich Grünspan nennt, ist entweder basisch kohlensaures Kupferoxid oder basisch Chlorkupfer.

§. 137. *Eigenschaften.* Feste zusammengebackene Masse von blauer oder blaugrüner bis grüner Farbe, schwer zerreiblich, zähe, schmeckt schwach metallisch nach Kupferoxid, vertheilt sich in kaltem Wasser leicht zu einem feinen etwas schlüpfrigen Brei, der aus kleinen Kristallnadeln besteht. Wird durch Wasser zersetzt in lösliches anderthalbbasisches und in unlösliches dreifachbasisches essigsaures Kupferoxid.

*Anderthalb basisches essigsaures Bleioxid*, $3CuO, \overline{A}_2 + 6aq$. *Darstellung:* Man laugt gewöhnlichen Grünspan mit warmem Wasser aus und läfst die Auflösung freiwillig verdampfen oder mischt sie mit Alkohol. — *Eigenschaften:* Blaue, nicht kristallinische Masse oder kristallinische Schuppen, leichtlöslich in heifsem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist; die gesättigte Lösung setzt, zum Sieden erhitzt, ein braunes Pulver ab und wird zu neutralem Salz. Kann trocken auf 100° erhitzt werden, verliert dabei 10 p. c. = 3 At. Wasser.

*Dreifach basisch essigsaures Kupferoxid;* $3CuO, \overline{A} + 3aq$. *Darstellung:* Bleibt nach dem vollständigen Auslaugen des Grünspans mit Wasser unlöslich zurück, entsteht wenn Kupferoxidhydrat mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxid digerirt wird. *Eigenschaften:* Hellgrünes Pulver, verliert bei 100° kein Wasser, geschmacklos, verbrennt beim Erhitzen mit einer kleinen Verpuffung, wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, beim Kochen mit Wasser wird es braun, indem sich neutrales Salz auflöst.

Ist der hauptsächlichste Gemengtheil des *grünen Grünspans.* Der blaue enthält im Durchschnitt 43 — 44, der grüne 46 — 50 p. c. Kupferoxid.

*Ueberbasisches essigsaures Kupferoxid.* — *Bildung und Darstellung:* Entsteht, wenn gemeiner Grünspan oder eins der vorherbeschriebenen basischen Salze anhaltend mit Wasser bei Siedhitze behandelt wird. *Eigenschaften:* Leberbraune, wenig in Wasser lösliche Flocken, beim Trocknen schwarz werdend, beim Erhitzen verpuffend, enthält nach der Analyse von *Berzelius*, von welchem die Zusammensetzung der beschriebenen Salze ebenfalls bestimmt wurde, 92 Kupferoxid, 2,45 Essigsäure und 5,55 Wasser.

Die basisch essigsauren Kupferoxide lösen sich nach *Ure* unter Reduktion von einem Theil Oxid in Zuckerwasser, die Lösung ist grün und soll weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Blutlaugensalz gefällt werden.

*Prüfung auf die Reinheit des Grünspans.* Er mufs trocken seyn, eine schöne, satte, blaugrüne Farbe besitzen, sich in verdünnter Essig- und Schwefel-Säure vollständig auflösen und beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen nur mit etwas Kohle gemengtes Kupfer hinterlassen.

*Anwendung:* Für sich wird der Grünspan selten als Medicament gebraucht. Kommt aber als Ingredienz zu Salben (*Cera viridis*). Dient zur Bereitung des *Grünspansauerhonigs* (*Oxymel Aeruginis*, *Unguentum Aegyptiacum*). — In der Technik wird er als Malerfarbe verwendet. Mit weifsem Arsenik und Essig bereitet man daraus das *Wienergrün* oder *Mitisgrün.* Das essigsaure Kupferoxid verbindet sich mit essigsaurem Kalk und andern Salzen zu Doppelsalzen, von denen das Schweinfurtergrün eine der am allgemeinsten angewendeten Malerfarben ist.

### *Essigsaures Kupferoxid und arsenigsaures Kupferoxid.*

Formel: $\bar{A}$, CuO + 3($As_2O_3$, CuO).

*Synonyme.* Schweinfurter Grün, Mitisgrün, Wienergrün.

§. 138. *Darstellung im Grofsen.* 10 Th. Grünspan werden mit Wasser von 50—60° Temp. zu einem dünnen Brei gemischt, durch ein feines Haarsieb geschlagen, um Kupfer und fremde beigemischte Stoffe abzusondern. Man trägt diesen Brei warm in eine kochend heifse Auflösung von 8 Th. arseniger Säure in 100 Theilen Wasser; den entstehenden schmutzig grünen Niederschlag läfst man mit der Flüssigkeit erkalten, wo die Verbindung nach einigen Stunden entsteht.

Am schönsten erhält man diese Verbindung, wenn man eine kochende Auflösung von gleichen Theilen arseniger Säure und essigsaurem Kupferoxid in Wasser mit einander mischt, ein der Mischung gleiches Volumen kaltes Wasser zusetzt und mehrere Tage ruhig stehen läfst.

§. 139. *Eigenschaften.* Seladongrünes Pulver von lebhafter glänzender Farbe, im Wasser unlöslich, wird von Säuren, selbst von concentrirter Essigsäure, unter Zurücklassung von arseniger Säure zerlegt, von Ammoniak vollkommen mit blauer Farbe aufgelöst. Alkalische Laugen nehmen in der Kälte arsenige Säure und Essigsäure auf und hinterlassen Kupferoxid. Mit Kalilauge gekocht hinterläfst es Kupferoxidul, indem sich eine entsprechende Menge Arsensäure in der Auflösung bildet. Sehr giftig, enthält 58,620 arsenige Säure, 31,244 Kupferoxid und 10,135 Essigsäure.

*Anwendung.* Dient zur Darstellung des schönsten Kupferoxiduls und als Malerfarbe.

### *Essigsaures Quecksilberoxidul.*

Formel: $\bar{A}$, $Hg_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| 1 At. Quecksilberoxidul | = | 2631,650 |
| 1 At. essigs. Quecksilberoxidul | = | 3274,839 |

Die Verbindung des Quecksilbers mit Essigsäure kannte schon *Le Febur* im 17. Jahrhundert, *Stahl* und *Marggraff* erweiterten unsere Kenntnisse über dieselbe. 1809 unterschied aber zuerst *Stromeyer* genau das essigsaure Quecksilberoxidul vom essigsauren Quecksilberoxid.

§. 140. Man erhält das essigsaure Quecksilberoxidul durch Auflösen des reinen Quecksilberoxiduls (S. 551) in Essigsäure, oder Zerlegung des kohlensauren Quecksilberoxiduls mit Essigsäure: ferner, indem essigsaures Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxidul im gelösten Zustande vermischt wird. Reines kohlensaures Quecksilberoxidul, durch Zerlegung des salpetersauren Quecksilberoxiduls (S. 555) mit einfach kohlensaurem Kali und Auswaschen des Niederschlags erhalten, wird mit 8 Th. Wasser zum Kochen erhitzt und nach und nach so viel concentrirter Essig (S. 746) zugesetzt, bis alles aufgelöst ist; die oxidfreie heifs filtrirte Flüssigkeit läfst man erkalten. — Oder saures salpetersaures Quecksilberoxidul wird

mit 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnt und mit seinem gleichen M. G. essigsaurem Kali, welches in 8 Theilen Wasser gelöst ist und etwas freie Essigsäure enthält, kochendheifs vermischt und erkalten lassen (4 Theile des aufgelösten Quecksilbers erfordern 1 Theil essigsaures Kali. Es ist aber besser, man vermehrt die Menge des letzteren). Das ausgeschiedene Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen, im Dunkeln bei gelinder Wärme getrocknet und, vor dem Licht geschützt, aufbewahrt.

*Erklärung.* Reines Quecksilberoxidul löst sich in verdünnter Essigsäure auf. Kohlensaures wird durch Essigsäure zerlegt, die Kohlensäure entweicht, und das essigsaure Quecksilberoxidul kristallisirt aus der heissen, freie Säure haltenden Lösung beim Erkalten heraus. — Die Zerlegung des salpetersauren Quecksilberoxiduls durch essigsaures Kali geschieht durch doppelte Wahlverwandtschaft, wobei sich salpetersaures Kali und essigsaures Quecksilberoxidul erzeugen.

**§. 141.** Die *Eigenschaften* des essigsauren Quecksilberoxiduls sind: Es kristallisirt in weifsen, silberglänzenden, biegsamen, sich fettig anfühlenden, leichten Blättchen; werden bei der dritten Methode die Salzlösungen kalt gemischt, so erscheint es in weifsen, sehr kleinen, glimmerartigen, zusammengebackenen Blättchen (dieses enthält aber leicht etwas salpetersaures Quecksilberoxidul und Kali); hat einen widrigen Metallgeschmack. — Durch Licht wird es leicht geschwärzt, mufs darum im Dunkeln aufbewahrt werden. In der Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 333 Theile, beim Erwärmen des Wassers vermehrt sich seine Löslichkeit sehr. — Durch kochendes Wasser wird es partiell in saures und basisches Salz und Quecksilber zerlegt. In kaltem Alkohol ist es unlöslich, erhitzter zerlegt es aber und scheidet Oxidul aus.

Die *Prüfung* ergiebt sich aus den angegebenen Eigenschaften. Beim Erhitzen mufs es sich vollständig verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung.* Das essigsaure Quecksilberoxidul wird innerlich in Pulver- und Pillen-Form verwendet. Dasselbe in Lösungen zu geben, geht nicht wohl, wegen seiner Schwerlöslichkeit. — Wird sehr leicht durch Säuren, Alkalien und viele Salze zerlegt (s. essigsaure und Quecksilberoxidul-Salze).

### *Essigsaures Quecksilberoxid.*

Formel: $\bar{A}$, HgO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Essigsäure | = | 643,189 |
| 1 At. Quecksilberoxid | = | 1365,820 |
| 1 At. essigs. Quecksilberoxid | = | 2009,009 |

Geschichte, siehe vorher.

**§. 142.** Das essigsaure Quecksilberoxid wird durch Auflösen des rothen Quecksilberoxids in Essigsäure (concentrirtem Essig, S. 746) und Abdampfen der Auflösung zur Trockne, besser Kristallisiren, gereinigt. Ersteres ist eine weifse Salzmasse; aus der heifsen concentrirten Lösung kristallisirt es aber beim Erkalten in der Boraxsäure ähnlichen Blättchen, die nicht biegsam und leicht zerreiblich sind; von widerlich metallischem Geschmack. Erfordert bei gewöhnlicher Temperatur nur 4 Theile Wasser zur Lösung. Durch kochendes Wasser wird es partiell zerlegt, es scheidet sich rothes Oxid aus. Auch schon beim Zutritt der Luft erleidet die Lösung diese Veränderung. 100 Theile Alkohol lösen 5²/₃, die Lösung wird auch leicht zerlegt. Enthält häufig

etwas Oxidulsalz, welches sich durch Kochen des Oxids mit Essigsäure und Wasser erzeugt; daher die Kristallisation dem Verdampfen zur Trockne vorzuziehen ist.

Jetzt wird das essigsaure Quecksilberoxid kaum mehr angewendet. Es war Bestandtheil der *Keyser'schen Pillen*, worin aber viel Oxidulsalz enthalten ist.

### *Essigsaures Silberoxid*, $\bar{A}$, AgO,

wird durch Auflösen des Silberoxids in Essigsäure, oder beim Zusammenbringen einer heifsen, concentrirten, wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxid und essigsaurem Kali erhalten. — Kristallisirt in perlmutterglänzenden, biegsamen Nadeln; schmeckt scharf metallisch; ist schwerlöslich in Wasser; enthält kein Kristallisationswasser. — Etwas concentrirte Salpetersäure zerlegt das Salz selbst durch Sieden nicht, aber verdünnte zerlegt es nach und nach unter Entwickelung von Essigsäure. Wird leicht in der Hitze zerlegt, wobei reine Essigsäure destillirt und Silber zurückbleibt. — Nicht officinell. Dient aber als Reagens auf Salzsäure, besonders bei essigsauren Salzen.

## *Zersetzungsprodukte des Aethers und seiner Verbindungen durch Chlor.*

### *Acetyloxychlorid.*

Die Veränderungen, welche der Aether durch Chlor erleidet, sind neuerdings durch *Malaguti* näher studirt worden, und die von ihm aufgefundenen Thatsachen verbreiten Licht über eine Menge von Erscheinungen, deren Erklärung man seit langem vergebens versuchte. Es ist bei der Bildung der Essigsäure aus dem Alkohol erwähnt worden, dafs durch die Einwirkung des Sauerstoffs 2 Aeq. Wasserstoff oxidirt und hinweggenommen und durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt werden. Dasselbe geschieht durch die Einwirkung des Chlors. Es entsteht ein Körper, welcher nach der Formel $C_4H_6\left.\begin{matrix}O\\Cl_4\end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt ist. Diese Formel drückt die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure aus, in welcher 2 At. Sauerstoff ersetzt sind durch 2 Aeq. Chlor. Sättigt man wasserfreien Aether mit trocknem Chlorgas, anfänglich bei starkem Abkühlen, später bei gelinder Erwärmung des Aethers, so entwickelt sich eine Menge Salzsäure, es bleibt zuletzt eine farblose ölähnliche Flüssigkeit, welche die neue Verbindung, obwohl nicht gänzlich rein, darstellt. Sie enthält nämlich eine geringe Beimischung von Chloral und einer andern Chlorverbindung, welche sich beim Zusammenbringen mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure zu zerlegen scheint. Läfst man sie einige Tage mit Wasser in Berührung, was man häufig wechselt, so bleibt die der Essigsäure entsprechende Chlorverbindung allein zurück. Im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure und gebranntem Kalk wird sie wasserfrei und rein.

Sie stellt eine farblose, neutrale, schwere, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlichem, fenchelartigem Geruche dar; bei 140° C. kommt sie zum Sieden, wobei sie zersetzt wird; ihre ausgezeichnetste Eigenschaft ist, dafs sie, mit Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt, sich zerlegt in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure. Diese Zerlegung erfolgt augenblicklich durch Berührung mit alkalischen Metalloxiden. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt wird diese Verbindung schwarz, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Mit Kalium erwärmt zerlegt sich die Chlorverbindung in Chlorkalium und in einen gasförmigen Körper $C_4H_6OCl_2$, welcher nur halb so viel Chlor enthält als die ursprüngliche Verbindung.

Verbindungen ähnlicher Art, in welchen ein Theil oder alles Chlor durch Schwefel ersetzt ist, erhält man aus dieser Chlorverbindung, wenn man sie mit Schwefelwasserstoffsäure zusammenbringt. Beim Durchleiten

des Gases durch die Chlorverbindung entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und man erhält eine farblose, übelriechende, ölähnliche Flüssigkeit, welche an der Luft sich schwärzt und nach und nach zum gröfsten Theil zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Bei Behandlung derselben mit kochendem Alkohol wird sie aufgelöst, und die Flüssigkeit giebt nach dem Erkalten farblose, ziemlich grofse, prismatische Nadeln, welche schmelzbar zwischen 120—123°, nicht flüchtig, unlöslich im Wasser, löslich im Alkohol und Aether sind. Ihre Formel ist $C_4 H_6 OS_2$, wonach dieser Körper als wasserfreie Essigsäure betrachtet werden kann, in welcher 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind durch 2 Atome Schwefel. Bei Berührung mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat zerlegt er sich in Schwefelkalium und essigsaures Kali. Die Flüssigkeit, aus der dieser Körper kristallisirt ist, giebt bei weiterem Verdampfen gelbe, im Anfühlen fettige Blättchen, welche zwischen 70—72° schmelzen und im übrigen ähnliche Eigenschaften besitzen. Sie unterscheiden sich von dem beschriebenen Körper dadurch, dafs sie nur ein Atom Schwefel und an der Stelle des zweiten Atoms ein Aeq. Chlor enthalten. $C_4 H_6 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \right.$. Mit einer weingeistigen Lösung von Kali giebt dieser Körper Schwefelkalium, Chlorkalium und essigsaures Kali.

Die Verbindungen des Aethers mit den Säuren verhalten sich gegen Chlor ähnlich wie der Aether für sich, nur mit dem Unterschied, dafs die Säuren, wenn sie selbst durch Chlor keine Veränderung erfahren, oder das neue Produkt, was durch die Einwirkung des Chlors daraus gebildet wird, mit der aus dem Aether entstehenden Chlorverbindung zusammen vereinigt bleiben.

Oxalsaures Aethyloxid erleidet durch Chlor keine Veränderung; essigsaures Aethyloxid giebt damit eine Verbindung, welche nach der Formel $C_8 H_{12} O_4 Cl_4$ zusammengesetzt ist; sie besteht aus wasserfreier Essigsäure und Acetyloxichlorid, der aus dem Aether entstandenen Chlorverbindung $C_4 H_6 O_3 + C_4 H_6 O Cl_4$.

Durch die Einwirkung des Chlors auf benzoësaures Aethyloxid werden 6 At. Chlor aufgenommen, aber nur 4 At. Wasserstoff abgeschieden; es entsteht ein Körper, den man als eine Verbindung von 1 At. Benzoylchlorid mit der Chlorverbindung des Aethers betrachten kann $Bz Cl_2 + C_4 H_6 OCl_4$.

Das Benzoylchlorid entstand hier offenbar durch die gegenseitige Zerlegung von 1 Atom der durch die Einwirkung des Chlors auf die Basis (den Aether) entstandenen Salzsäure, welche im Entstehungsmoment, mit der wasserfreien Benzoesäure in Berührung, sich damit in Wasser und Benzoylchlorid umsetzte.

Wird der Aether, bei stets steigender Erwärmung, der fortgesetzten Einwirkung des Chlors unterworfen, so bleibt zuletzt eine schwere ölartige Flüssigkeit, welche von Wasser und Kalilauge nicht angegriffen wird; sie besitzt einen aromatischen dem festen Chlorkohlenstoff ähnlichen Geruch und wird durch Vitriolöl nicht geschwärzt; damit destillirt schwärzt sich die Säure, es entwickelt sich Salzsäure, der gröfste Theil des Körpers scheint aber unverändert überzugehen; er siedet bei 139° und besitzt ein spec. Gewicht von 1,611.

In einer Auflösung von Kali in Alkohol löst er sich auf, es scheidet sich reichlich Chlorkalium aus, und aus der darüber schwimmenden Flüssigkeit schlägt Wasser einen neuen ölartigen Körper nieder.

Setzt man Aethylchlorür in einem passenden Apparate mit Chlorgas dem Sonnenlichte aus, so bemerkt man unter Freiwerden von Salzsäure eine heftige Einwirkung. Das Aethylchlorid wird in eine neue eigenthümliche Flüssigkeit verwandelt, deren Eigenschaften, Geruch etc. sehr ähnlich sind dem Oel des ölbildenden Gases; ihre Zusammensetzung und spec. Gewicht im Gaszustande sind genau die nemlichen wie die der ebengenannten Verbindung, aber ihre chemischen Eigenschaften weichen gänz-

lich davon ab, sie siedet nämlich bei 65° und läfst sich über Kalium und mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat ohne Veränderung destilliren; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_4 H_8 Cl_4$ ausgedrückt; seiner Bildung nach entsteht dieser Körper aus Aethylchlorür $C_4 H_{10} Cl_2$, indem 2 At. Wasserstoff darin ersetzt werden durch 2 At. Chlor.

Läfst man auf diesen Körper aufs neue Chlorgas im Sonnenlicht einwirken, so erhält man eine Reihe von Chlorverbindungen sehr merkwürdiger Art; das erste Produkt, was man daraus erhält, ist eine nach Art der Essigsäure zusammengesetzte Flüssigkeit, in welcher der Sauerstoff ersetzt ist durch ein Aequivalent von Chlor, ihre Formel ist $C_4 H_6 Cl_6$; wir bezeichnen sie als *Acetylchlorid;* sie siedet bei 75°, das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,61.

Die Formel des zweiten Produktes ist $C_4 H_4 Cl_8$, es siedet bei 102°, das spec. Gewicht im Gaszustande ist 5,79. Das dritte enthält $C_4 H_2 Cl_{10}$ und das vierte und letzte Produkt dieser Einwirkung ist Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$, worin also aller Wasserstoff des Aethyls ersetzt ist durch Chlor (*Regnault*).

## *Chlor und Alkohol.*

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol wird *Chloral* gebildet. Seiner Zusammensetzung nach ist das Chloral *Acetyloxidhydrat* (Aldehyd), in welchem der Wasserstoff des Acetyloxids ersetzt ist durch seine Aequivalente an Chlor:

$$C_4 H_6 O + H_2 O \text{ Acetyloxidhydrat}$$
$$C_4 Cl_6 O + H_2 O \text{ Chloral}$$

Bei seiner Bildung wird demnach der Alkohol durch Entziehung von 4 At. Wasserstoff, welche mit 4 At. Chlor Salzsäure bilden, in *Acetyloxidhydrat* verwandelt, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in Chloral ubergeht. Versuche, das Aldehyd direkt durch Behandlung mit Chlor in Chloral zu verwandeln, haben kein befriedigendes Resultat gegeben, indem die Bestandtheile dieses Körpers sich schnell in andere Materien umsetzen. Man erhält Gemenge von Chloral mit anderen chlorhaltigen Produkten.

Wasserhaltiger Alkohol liefert je nach dem Grad seiner Verdünnung verschiedene Produkte: mit 10—12 Th. Wasser verdünnt, entsteht durch die Einwirkung des Chlors lediglich *Aldehyd* und *Salzsäure;* bei einem Ueberschufs von Chlor geht ein Theil des Aldehyds in Essigsäure über.

Weingeist von 80—85 p. c. Alkoholgehalt liefert beim Sättigen mit Chlor den sogenannten *schweren Salzäther.*

## *Chloral.* Formel: $C_4 H_2 Cl_6 O_2$.

*Darstellung.* Man leitet in reinen, vollkommen wasserfreien, Alkohol trocknes Chlorgas, anfänglich bei Abkühlung, zuletzt unter fortgesetzter Erwärmung des Alkohols, solange sich noch Chlorwasserstoffsäure oder Aethylchlorid entwickelt. Man kann den Alkohol in eine tubulirte Retorte bringen, durch deren Tubulus das Chlor eingeleitet wird; man läfst das Chlorgas durch concentrirte Schwefelsäure streichen, die man von Zeit zu Zeit wechselt, um es von allem Wasserdampf zu befreien. Die Retorte umgiebt man anfänglich mit kaltem Wasser, später befördert man die Einwirkung durch gelinde Wärme. In den Hals der Retorte setzt man ein langes Glasrohr ein, was inwendig bis in den Bauch der Retorte reicht, nach aussen ist es zur Hinwegführung der Salzsäure nach aufwärts gebogen; in diesem Rohr verdichtet sich der Alkohol oder ein Theil des neugebildeten Produktes und fliefst wieder in die Retorte zurück. Es bedarf einer sehr langen Zeit, um mäfsige Quantitäten Alkohols vollständig zu zerlegen. Sobald das Chlor, selbst beim Sieden, ungeändert durch die Flüssigkeit hindurchgeht, ist die Operation beendigt; meistens erstarrt alsdann der Rückstand nach dem Erkalten zu einer weifsen kristallinischen Masse (*Chloralhydrat*). Man schmilzt sie bei gelinder Wärme und bringt sie in ein verschliefsbares Gefäfs, was das zwei- bis dreifache Volumen

Schwefelsäurehydrat enthält, und schüttelt sie damit, um eine innige Mischung zu bewerkstelligen. Bei gelinder Erwärmung dieser Mischung im Wasserbade scheidet sich unreines Chloral, in Gestalt einer über der Schwefelsäure schwimmenden farblosen Schicht, ab. Sie wird abgenommen und für sich eine Zeitlang im Sieden erhalten, um freie Salzsäure und Alkohol auszutreiben, sodann zur Befreiung von Wasser mit einem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen. Das Destillat besteht aus Chloral, welches nur noch freie Salzsäure enthält; es wird nun zur völligen Reinigung über fein pulverisirten gebrannten Kalk rectificirt; man unterbricht die Destillation, sobald der Kalk in der Retorte nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt erscheint. Das Uebergehende ist *reines Chloral*.

*Eigenschaften.* Oelartige, leichtflüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringend angenehmen Geruch; reizt die Augen zu Thränen; von anfänglich gering fettartigem, später ätzendem Geschmack; macht auf Papier einen bald verschwindenden Fleck; sein spec. Gewicht ist bei 18° = 1,502; siedet bei 94° und destillirt unverändert; leitet man die Dämpfe von Chloral über erhitzten Kalk oder Baryt, so werden diese Materien glühend, es entwickelt sich Kohlenoxidgas unter Abscheidung von Kohle und das Oxid findet sich in Chlormetall verwandelt; es mischt sich mit Aether und Alkohol, löst in der Wärme Schwefel, Phosphor und Iod, wie es scheint ohne Veränderung, auf.

*Chloralhydrat.* Besteht nach der Analyse von *Dumas* aus 1 At. Chloral und 2 At. Wasser. Chloral mit wenig Wasser zusammengebracht löst sich anfänglich darin auf und erstarrt nach einigen Augenblicken damit zu einer farblosen, durchscheinenden, nadelförmig kristallinischen Masse, welche in mehr Wasser vollkommen löslich ist, und daraus durch Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure in grofsen rhomboidalen Kristallen wieder erhalten wird. Die Entstehung dieses Hydrats bei der Darstellung des Chlorals beruht auf der Einwirkung der entstandenen Salzsäure auf den vorhandenen unzersetzten Alkohol, wodurch Wasser und Aethylchlorür gebildet wird. Die Auflösung des Chlorals in Wasser besitzt den Geruch und Geschmack des Chlorals, sie ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, mischt sich ohne Trübung mit salpetersaurem Silberoxid, erleidet durch Kochen mit Quecksilberoxid keine Veränderung.

Das trockne Chloralhydrat kann der Destillation ohne Veränderung unterworfen werden. Mit kaustischen Alkalien erwärmt zerlegt sich das Chloralhydrat in Formylchlorid, Chloralkalimetall und in ameisensaure Alkalien.

| | | |
|---|---|---|
| Wenn zu 1 At. Chloral | $C_4\,H_2\,Cl_6\,O_2$ | die Elemente von |
| 1 At. Wasser | $H_2\quad O$ | treten, so hat man |
| | $C_4\,H_4\,Cl_6\,O_3$. | |

| | | |
|---|---|---|
| Diese Formel entspricht 1 At. Ameisensäure | $C_2\,H_2\,O_3$ | |
| und 1 At. Formylchlorid | $C_2\,H_2\quad Cl_6$ | |
| | $C_4\,H_4\,O_3\,Cl_6$ | |

Das Chlormetall, was sich neben dem ameisensauren Alkali bildet, scheint ein secundäres Zersetzungsprodukt des Formylchlorids zu seyn. Bei einem direkten Versuch verhielt sich die Menge des Chlors in dem Chlormetall zu dem des Chlorals, aus dem es entsteht, wie 1 : 6, und auf 1 At. Chlormetall erhielt man 2,15 At. ameisensaures Alkali. Hieraus geht hervor, dafs aus 6 At. Chloral und 10 At. Alkali 3 At. Chloralkalimetall, 7 At. ameisensaures Alkali und 5 At. Formylchlorid gebildet wurden.

Das Chloral kann ohne Veränderung ebensowenig aufbewahrt werden wie der Aldehyd; es erstarrt nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer weifsen, durchscheinenden, porzellanartigen Masse, dem sog. *unlöslichen Chloral*; diese Verwandlung geht vor sich in offenen oder hermetisch verschlossenen Gefäfsen, man bemerkt dabei keine Gasentwickelung und keine Gewichtszunahme.

Dieser Körper entsteht besonders leicht, wenn der mit Chlor bei der Darstellung des Chlorals gesättigte Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt, in offenen Gefäfsen ruhig stehen gelassen wird; die über der Schwefelsäure schwimmende ölartige Schicht erstarrt sehr bald zu diesem unlöslichen Chloral und das völlige Festwerden derselben giebt selbst ein gutes Mittel ab, um die fortgeschrittene oder beendigte Zersetzung des Alkohols zu beobachten.

Durch Waschen mit Wasser scheint dieser weifse Körper eine Zersetzung zu erleiden; das Wasser nimmt eine saure Reaction an, mit Alkohol und Wasser gewaschen trocknet er zu einem weifsen, fettig anzufühlenden Pulver aus, was einen schwachen ätherartigen Geruch behält; in diesem Zustande ist er höchst schwerlöslich im Wasser, Alkohol und Aether; durch Salpetersäure unter Aufbrausen zersetzbar. Für sich oder mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen geht eine klare farblose Flüssigkeit über, welche den Geruch und die Eigenschaften des Chlorals besitzt und nach einiger Zeit wieder unkristallinisch erstarrt. In ätzenden Alkalien ist er löslich und wird darin zersetzt, es entsteht hierbei Ameisensäure und je nach der Concentration der Kalilauge mehr oder weniger Formylchlorid. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bemerkt man kein Formylchlorid, in diesem Fall scheint sich ein anderes Produkt zu erzeugen, was sich in dem Kali mit brauner Farbe löst.

Der Art seiner Bildung nach mufs das unlösliche Chloral dieselbe Zusammensetzung haben wie das Chloral, und zu diesem in derselben Beziehung stehen wie das Metaldehyd oder Elaldehyd zu dem Aldehyd. Die Differenzen, welche sich in der Analyse dieses Körpers zu erkennen gegeben haben, scheinen diese Ansicht übrigens nicht zu bestätigen, wenn man nicht annimmt, dafs die Behandlung mit Wasser oder Alkohol eine Veränderung in der Zusammensetzung bedingt habe. Die von *Dumas* und *J. L.* angestellten Analysen gaben 67,74 — 67,1 Chlor, 17,6 — 17,75 Kohlenstoff, 1,16 — 1,10 Wasserstoff und 14 — 13,44 Sauerstoff. *Dumas* entwickelt hieraus die Formel $C_{12}Cl_{16}H_{8}O_{7}$, wonach er aus 3 At. Chloral entstanden seyn kann, von welchem sich nach dem Hinzutreten von 2 At. Wasser 2 Atome Chlor getrennt haben.

## *Chloracetylsäure.* $C_4Cl_6O_3 + aq.$

Von *Dumas* entdeckt. — *Bildung:* Bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat wird der Wasserstoff der Essigsäure hinweggenommen und ersetzt durch seine Aequivalente an Chlor, das Hydratwasser bleibt in der neuen Verbindung. — *Darstellung:* Man setzt reines Essigsäurehydrat der Einwirkung von trocknem Chlorgas im Sonnenlichte aus, indem man in Flaschen von 5—6 Liter die Essigsäure schüttet und verschliefst (auf 1 Litre Chlor 0,8—0,9 Grm. Essigsäure). Nach 24 Stunden finden sich die Wände des Gefäfses mit rhomboedrischen Blättern und Kristallvegetationen bedeckt; man läfst die Flaschen einige Stunden lang offen stehen und erhält durch Ausspülen mit wenig Wasser eine concentrirte Lösung von Chloracetylsäure, welche freie Salz-, Oxal- und Essigsäure und Wasser enthält. Diese Auflösung läfst man in der Leere neben Schaalen mit trocknem Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure verdampfen, wo zuerst Oxalsäure, später Chloracetylsäure kristallisiren; die letzten Mutterlaugen destillirt man mit wasserfreier Phosphorsäure, welche das Wasser zurückbehält und die Oxalsäure zersetzt; zuerst geht Essigsäure zuletzt Chloracetylsäure über, die man von anhängender Essigsäure vollkommen befreit, indem man die Kristalle, in Fliefspapier eingewickelt, 24 Stunden lang im luftleeren Raume läfst; die Essigsäure wird von dem Papier eingesaugt und die Kristalle sind reine Chloracetylsäure. — *Eigenschaften:* Farblose rhomboedrische Blätter und Nadeln, von schwachem Geruch und ätzendem Geschmack, sehr zerfliefslich in feuchter Luft, bleicht und zerstört die Haut, blasenziehend. Der Dampf der erhitzten Säore ist sehr reizend, erstickend, und fällt den Athmungsorganen höchst beschwerlich; die Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben und besitzt keine bleichen-

den Eigenschaften; die Kristalle schmelzen bei 45—46° und werden erst bei 42° und niedriger wieder fest; Siedpunkt 195—200°; das specifische Gewicht der geschmolzenen Säure ist bei 46° 1,617; mit überschüssigen Alkalien erwärmt bietet diese Säure eine der schönsten Transformationen dar, sie zerlegt sich in Formylchlorid und kohlensaure Alkalien, oder man erhält Chlormetall, ameisensaures und kohlensaures Alkali.

## *Chloracetylsaure Salze.*

Die Chloracetylsäure verbindet sich mit Basen, indem ihr Hydratwasser ersetzt wird durch ein Aequivalent der Base; alle Salze dieser Säure sind löslich und besitzen in ihrem äusseren Verhalten grofse Aehnlichkeit mit den essigsauren Salzen; ähnlich wie diese bei überschüssigen Alkalien zerlegt werden und sich bräunen, so zersetzen sich die chloracetylsauren Salze, obwohl mit gröfserer Leichtigkeit; die Säure vereinigt sich mit Ammoniak und mit dem Aethyloxid.

*Chloracetylsaures Ammoniak;* $C_4 Cl_6 O_3$, $AdH_4O + 4aq$. Dieses Salz kristallisirt beim Abdampfen der mit Aetzammoniak neutralisirten Säure an der Luft; mit überschüssigem Ammoniak erwärmt zerlegt sich die Säure, es destillirt Formylchlorid und kohlensaures Ammoniak über; Chloracetylsäure enthält nemlich die Elemente von 1 At. Formylchlorid und 2 At. Kohlensäure, $C_4 Cl_6 H_2 O_4 = C_2 O_4 + C_2 H_2 Cl_6$.

*Chloracetylsaures Aethyloxid;* $C_4 Cl_6 O_3$, $AeO$. — *Darstellung:* Durch Destillation eines chloracetylsauren Alkali's oder von Chloracetylsäure mit Schwefelsäure und Alkohol. Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet die Aethyloxidverbindung in Gestalt eines schweren, farblosen Oels ab, sehr ähnlich in seinem Geruche dem sogenannten schweren Salzäther.

*Chloracetylsaures Silberoxid;* $C_4 Cl_6 O_3$, $AgO$. — Durch Auflösen von Silberoxid in der concentrirten wässerigen Säure und Abdampfen im luftleeren Raum bei Abschlufs des Lichtes erhält man glänzende Blätter oder kristallinische Körner dieses Salzes; es ist wenig im Wasser löslich und verpufft beim Erhitzen; mit Alkohol benetzt bleibt nach dem Abbrennen des Alkohols reines Chlorsilber.

*Chloracetylsaures Kali;* $C_4 Cl_6 O_3$, $KO + aq$. — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali und freiwilliges Abdampfen erhält man das Salz in seidenartigen feinen Kristallen, welche in trockner Luft unveränderlich sind, in feuchter zerfliefsen. Zersetzt sich mit einer schwachen Explosion beim Erhitzen; mit einem Ueberschufs von Kalilauge gekocht erhält man, indem der gröfste Theil des Formylchlorids zersetzt wird, Chlorkalium, ameisensaures und kohlensaures Kali.

## *Schwerer Salzäther.*

Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich den öligen Körper, welcher von *Scheele* durch Destillation von Schwefelsäure, Braunstein, Kochsalz und Alkohol erhalten wurde, und der zurückbleibt oder den man erhält, wenn wasserhaltiger Alkohol in der Kälte mit Chlor gesättigt, mit Wasser vermischt und der sich abscheidende ölige Körper solange damit gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon löst. Dieses Produkt von niemals gleichbleibender Zusammensetzung hat Eingang in den Arzneischatz gefunden, und macht, in Weingeist gelöst, den Hauptbestandtheil des *Spiritus muriatico-aethereus* aus. Man erhält von dieser Materie die gröfste Ausbeute, wenn der mit Chlorkalk gesättigte Alkohol mit seinem doppelten Volumen Wasser vermischt, ohne Absonderung des niederfallenden ölartigen Körpers, über sein halbes Gewicht Manganhyperoxid rectificirt wird.

Der Braunstein löst sich in der sauren Flüssigkeit zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit auf, die sich nach einigen Augenblicken unter heftiger Erhitzung braun färbt. Es ist gut, die Mischung, welche sich zuweilen mit rother Flamme entzündet, bei diesem Zeitpunkte von aussen stark ab-

zukühlen. Sobald keine Einwirkung mehr bemerkbar ist, wird sie der Destillation unterworfen. Man erhält ein, an Wasser, Weingeist und Essigäther reiches, Destillat, unter welchem sich eine ölartige Schicht absetzt, welche nach dem Waschen mit Wasser, von welchem er keine Veränderung mehr erfährt, den reinen schweren Salzäther darstellt.

Zu Ende der Destillation, wenn der Rückstand trocken wird, setzen sich in dem Halse der Retorte Kristalle von Chlorkohlenstoff an. Der sog. schwere Salzäther ist farblos, von aromatischem Geruch, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure wird er unter Entwickelung von Salzsäure geschwärzt, er siedet bei 112—125° C., sein spec. Gewicht ist 1,227, löslich in jedem Verhältnifs in Weingeist. Mit Kalihydrat erwärmt zerlegt er sich mit heftiger Wärmeentwickelung, es destillirt ein anderer chlorhaltiger ölartiger Körper über, welcher bei 104° siedet und ein spec. Gewicht von 1,074 besitzt. Bei dem Kali bleibt hierbei eine braune harzähnliche Materie zurück.

§. 143. Den chlorätherhaltigen Weingeist (versüfsten Salzgeist) erhält man, wenn einem Gemenge von 4 Th. Kochsalz, 8 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Braunstein, 4 Th. Weingeist zugesetzt, und bei gelinder Hitze $^4/_5$ des angewendeten Weingeistes überdestillirt werden. Dem Destillat setzt man, wenn es sauer ist, unter Schütteln, wässeriges einfach kohlensaures Kali zu, bis es nicht mehr Lackmus röthet, giefst den Geist von der wässerigen Flüssigkeit ab und rectificirt ihn in gelinder Wärme. Hiebei wird aber der Chloräther leicht zersetzt oder wesentlich verändert, und das Produkt ist etwas anderes, als wenn Chloräther geradezu mit Alkohol vermischt wird. Auch kann man reinen Chloräther in 8 Theilen Weingeist lösen. — Die *Eigenschaften* des versüfsten Salzgeistes sind denen des schweren Salzöls ähnlich. Er ist farblos durchsichtig, leichtflüssig wie Weingeist, von 0,835 bis 0,840 spec. Gewicht; hat den Geruch und Geschmack des schweren Salzäthers und verhält sich überhaupt als ein Gemisch von schwerem Salzäther und Weingeist.

Seine *Güte* erkennt man an dem reinen, stark ätherartigen Geruch und Geschmack. Mit 3—4 Theilen Wasser gemischt, mufs er sich trüben und etwas schweren Salzäther fallen lassen. Darf nicht Lackmus röthen, die geistige Guajactinctur nicht blau färben, und mufs sich in gelinder Wärme vollständig verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung:* Man gibt den versüfsten Salzgeist innerlich in Tropfen und Mixturen. — Wird auch äusserlich zu Einreibungen gebraucht.

Die ölige Flüssigkeit, welche beim Vermischen des kalt mit Chlor gesättigten Alkohols niederfällt, enthält eine grofse Menge Acetyloxichlorid, was sich bei Behandlung mit Wasser in Salzsäure und Essigsäure zerlegt; sie enthält ferner eine Chlorverbindung, die sich mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure zu zerlegen scheint. Wie man leicht bemerkt, bedarf die Entwickelung der hierbei vorgehenden Veränderungen einer gründlichen Untersuchung, welche in diesem Augenblicke noch fehlt.

### *Bromal.*

Von *Löwig* beschrieben. Formel: $C_4Br_6O + H_2O$.

*Darstellung.* In 1 Theil mit Eis umgebenen Alkohol giefst man nach und nach 13,8 Brom in kleinen Portionen, indem man stets mit dem Hinzufügen einer neuen Menge wartet, bis das vorher zugesetzte verschwunden ist. Man setzt nun der Mischung das dreifache Volumen concentrirter Schwefelsäure zu und destillirt, wo im Anfang Bromwasserstoffsäure, freies Brom und Aethylbromid, zuletzt reines Bromal übergehen. Zur

weiteren Reinigung bedient man sich des bei Chloral beschriebenen Verfahrens. — *Eigenschaften:* Oelartige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, scharfen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch und scharfem, ätzendem Geschmack; von 3,34 spec. Gewicht; siedet über 100°; es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und in Wasser, Alkohol und Aether löslich; durch Chlor und rauchende Salpetersäure wird es zersetzt; Schwefel und Phosphor lösen sich darin auf. Mit ätzenden Alkalien zerlegt es sich in ameisensaures Alkali und Formylbromid.

*Bromalhydrat.* Eine Auflösung von Bromal in Wasser giebt bei langsamem Verdunsten an der Luft grofse, regelmäfsige, farblose, durchsichtige, kampherartige Kristalle, ähnlich in ihrer Form dem schwefelsauren Kupferoxid; sie sind bei gelinder Wärme schmelzbar und enthalten auf 1 At. Bromal 4 At. Wasser, mithin 2 At. mehr als das Chloralhydrat (*Löwig*). Bei Behandlung des Aethers mit Brom entsteht, nach *Löwig*, Bromwasserstoffsäure, Aethylbromid, Ameisensäure und ein dem schweren Salzäther analoger Körper, der sog. schwere Bromäther, ferner Bromal. Unterwirft man diese Mischung der Destillation bei gelinder Wärme, so gehen die genannten Produkte bis auf Bromal über, welches noch schweren Bromäther beigemischt enthält. Dieser Rückstand, mit Wasser übergossen, gibt das Bromal an das Wasser ab, während schwerer Bromäther sich abscheidet. Dieser Körper, von dem es *Löwig* ungewifs läfst, ob er eine für sich bestehende Verbindung oder ein Gemenge mehrerer ist, ist sehr flüchtig, von angenehmem, durchdringendem Geruch und süfsem Geschmack, von starkem Lichtbrechungsvermögen, schwerer wie concentrirte Schwefelsäure; mit Kalilauge behandelt und über Aetzkalk rectificirt, ist er ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird er in Brom und in eine andere flüchtige, ölartige Flüssigkeit zersetzt. Mit Kalilauge erwärmt zerfällt er in Formylbromid, Bromkalium und ameisensaures Kali. Nach *Löwig's* Analyse besteht er aus $C_4 Br_6 H_8 O_5$.

## *Iod und Alkohol.*

Iod löst sich in reinem oder verdünntem Alkohol mit tief braunrother Farbe, ohne eine bemerkbare Wirkung zu äussern. Wird diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, so entfärbt sie sich, es entsteht Iodkalium, Ameisensäure und *Formyliodid.* Eine ölähnliche, iodhaltige Flüssigkeit, deren Natur und Zusammensetzung unbekannt ist, erhält man nach *Johnston*, wenn zu starker Salpetersäure nach und nach eine concentrirte Lösung von Iod in Alkohol und Iodpulver zugesetzt wird, solange dies geschehen kann, ohne dafs sich die Flüssigkeit färbt. Beim Erkalten scheidet sich eine ölartige, leicht zersetzbare Flüssigkeit von 1,34 spec. Gewicht ab. An der Luft und im Sonnenlicht färbt sie sich braun, auf 70° erwärmt geht ein ätherartiges Liquidum über, während eine braune Masse bleibt, welche bei 144° Iod entläfst, unter Rücklassung von Kohle. Durch Kali wird diese Materie zerlegt.

Mischt man nach *Aimé* in einer Flasche 4 Th. Alkohol mit 1 Th. Iod und fügt 1 Th. rauchende Salpetersäure hinzu, und überläfst dieses Gemenge lose verschlossen sich selbst, so scheidet sich auf dem Boden des Gefäfses, nachdem alles Iod verschwunden ist, eine ölartige Flüssigkeit ab, welche mit Wasser gewaschen und über kohlensauren Kalk und Chlorcalcium destillirt reiner erhalten wird. Die ätherische Flüssigkeit geht hierbei zuerst über, später Wasser und Alkohol.

Diese Materie soll dem Chloral ähnlich riechen und durch Alkalien auf analoge Art zersetzt werden. Unter Wasser aufbewahrt setzen sich nach *Aimé* weifse nadelförmige Kristalle ab. Man sieht, dafs man so gut wie nichts über die Natur dieses Körpers weifs.

## *Chlorcyanäther.*

Leitet man durch eine gesättigte Auflösung von Cyanquecksilber in Alkohol einen Strom trocknes Chlorgas, so destillirt eine ölartige Flüssig-

keit über von 1,12 spec. Gewicht, welche unter 50° siedet, leicht entzündlich ist und mit rother Flamme brennt; sie besitzt einen die Augen angreifenden Geruch, wird bei Berührung mit Wasser und Ammoniak zersetzt, mit letzterem unter Entwickelung von Gas. Nach *Aimé*, welcher diese Verbindung entdeckt hat, soll die Formel $Cy_2Cl_2$, 2AeO ihre Zusammensetzung ausdrücken, was höchst unwahrscheinlich ist.

## *Produkte der Zersetzung des Alkohols von ungewisser Constitution.*

Es ist unter dem Namen *ölbildendes Gas* in dem Früheren sehr häufig ein Körper erwähnt worden, welcher als constantes Zersetzungsprodukt des Alkohols durch ein Uebermaafs von Schwefelsäure erzeugt wird. Dieser Körper besteht der Analyse nach aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die zu *gleichen Aequivalenten* miteinander verbunden sind; er zeichnet sich vor ähnlichen Verbindungen durch seine Fähigkeit aus, sich mit andern einfachen sowohl als zusammengesetzten Körpern zu vereinigen; sein Name ist von einer dieser Verbindungen, welche eine ölartige Beschaffenheit hat, hergeleitet worden. *Berzelius* bezeichnet ihn mit *Elayl*. Wenn man das chemische Verhalten dieses Körpers ins Auge fafst, so wird es äusserst wahrscheinlich, dafs die Formel $C_4H_6 + H_2$ seiner Constitution am nächsten kommt. Sie giebt, wie es scheint, ein helles Licht über die Ursache seiner Fähigkeit, Verbindungen einzugehen; eine Eigenschaft, welche andere Kohlenwasserstoffverbindungen nicht besitzen, und ein klares Bild über das Verhalten dieser Verbindungen unter Umständen, wo sie zersetzt werden. In der bezeichneten Form wäre dieses Gas die Wasserstoffverbindung des Acetyls, correspondirend in seiner Zusammensetzung mit dem Acetyloxid, sein Symbol würde hiernach $AcH_2$ seyn. Wir nennen diesen Körper *Acetylwasserstoff* oder *Hydracetyl*.

Man erhält das Hydracetyl rein, wenn 1 Theil Alkohol mit 6—7 Th. concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird; es entwickelt sich anfänglich Aether, sodann schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, später kommt ein Gemenge von gleichen Raumtheilen schwefliger Säure und Hydracetylgas; die Mischung schwärzt sich bei diesem Zeitpunkte und nimmt eine gallertartige Beschaffenheit an. Zur Reinigung des Hydracetylgases leitet man es zuerst durch Kalkmilch, welche die schweflige Säure aufnimmt, sodann durch eine Flasche mit Schwefelsäurehydrat, von welcher der begleitende Aether, Wasser und Alkoholdampf aufgenommen wird.

Das reine Hydracetyl besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist brennbar mit hell leuchtender Flamme; es ist in Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Alkohol und Aether nur in sehr geringer Menge löslich. Beim Zusammenbringen mit Chlorgas verdichten sich gleiche Volumina zu einer ölähnlichen, ätherartigen Flüssigkeit, dem *chlorwasserstoffsauren Chloracetyl* oder dem sog. *Oel des ölbildenden Gases;* es verbindet sich mit Brom und Iod; es vereinigt sich mit wasserfreier Schwefelsäure. Wird ein Gemenge von 2 Vol. Chlorgas mit 1 Vol. Chloracetylgas rasch in einem offenen Gefäfs mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, so tritt Entzündung mit rother Flamme ohne Explosion ein, es entsteht Salzsäure, und Kohle wird in dicken Flocken als Kienrufs niedergeschlagen.

*Acetylchlorür;* $C_4H_6Cl_2$; Symb.: $AcCl_2$. Wenn chlorwasserstoffsaures Acetylchlorür in einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat mehrere Tage bei einer niederen Temperatur sich selbst überlassen bleibt, so zerlegt sich die Salzsäure dieser Verbindung mit dem Kali in Wasser und Chlorkalium, was sich kristallinisch absetzt, und in *Acetylchlorid*, was in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Bei gelinder Erwärmung entwickelt sich das Acetylchlorür als Gas, dem Weingeist- und Wasser-Dampf beigemischt sind. Leitet man die sich bei Erwärmung entwickelnden Dämpfe durch concentrirte Schwefelsäure, so geht Acetylchlorür un-

zersetzt hindurch, während Weingeist und Wasser bei der Schwefelsäure zurückbleiben.

Das Acetylchlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von knoblauchartigem Geruch, es ist schwierig entzündlich und brennt mit trüber rother, am Saume wie bei allen Chlorverbindungen grün gefärbter, Flamme; sein spec. Gewicht im Gaszustande ist 2,166; bei — 17° verdichtet es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Kalium zerlegt das Gas, wenn es darin erhitzt wird, es entsteht Chlorkalium, es schlägt sich Kohle nieder und es entwickelt sich Naphthalin, was sich in Kristallen ansetzt.

Leitet man das Gas von Acetylchlorür durch einen mit Antimonperchlorid angefüllten Apparat, so wird es davon vollständig und mit Wärmeentwickelung absorbirt. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine ätherische Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von Acetylchlorür-Chlorwasserstoff mit einer neuen Verbindung ist, die nach ihrer Formel ebenso wie eine früher erwähnte als Essigsäure betrachtet werden kann, in welcher der Sauerstoff ersetzt ist durch seine Aequivalente an Chlor $C_4H_6Cl_6$, nach der Zersetzung aber, die sie durch Kali erleidet, mufs ihre Zusammensetzung durch $C_4H_4Cl_4 + Cl_2H_2$ ausgedrückt werden. Bis 115° erwärmt geht alles Acetylchlorür-Chlorwasserstoff über, bei dieser Temperatur destillirt die neue Verbindung rein. Sie ist farblos, dünnflüssig, von 1,422 spec. Gewicht. Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,75. Mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat der Destillation unterworfen, zerlegt sie sich in Chlorkalium, Wasser und eine neue bei 30° siedende flüchtige Flüssigkeit, welche nach der Formel $C_4H_4Cl_4$ zusammengesetzt ist; das spec. Gewicht des Gases der letzteren ist 3,34. Nach der Formel $C_2H_2Cl_2$ wäre dieser Körper die niedrigste Chlorstufe des Formyls, oder des Radikals der Ameisensäure, wir bezeichnen ihn mit *Formylchlorür* (*Regnault*).

*Acetylchlorid.* Als eine Verbindung von Acetyl mit Chlor, welche der Essigsäure entspricht, läfst sich wahrscheinlicher Weise der Körper betrachten, den *Regnault* durch die Einwirkung des Chlors auf Acetylchlorür erhalten hat (siehe S. 768.).

*Acetylbromür*; $C_4H_6Br_2$; $AcBr_2$. Seine Darstellung ist die nemliche, wie die des Acetylchlorürs, wenn statt des chlorwasserstoffsauren Acetylchlorürs die entsprechende Bromverbindung derselben Zersetzungsweise unterworfen wird. Das Acetylbromür ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls gasförmig und besitzt einen ähnlichen Geruch und Eigenschaften wie das Acetylchlorür, es kann aber in einem niederen Kältegrade flüssig erhalten werden. Sein spec. Gewicht im Gaszustande ist 3,691.

*Acetylchlorür-Chlorwasserstoff. Synon.:* Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker. Formel: $C_4H_6Cl_2$, $Cl_2H_2$. Symb. $AcCl_2$, $Cl_2H_2$. Entdeckt von *Deimann, Troostwyk, Lauwerenburgh* und *Vrolich*. Gewöhnlich wird dieser Körper auf die Weise dargestellt, dafs man Hydracetyl und *feuchtes* Chlorgas in einer grofsen Flasche zusammentreten läfst (*trocknes* Chlorgas und Hydracetylgas vereinigen sich nach *Regnault* nicht miteinander); es ist aber bequemer, sich hierzu des Antimonsuperchlorids zu bedienen, was man erhält, wenn man Spiefsglanzbutter bei gelinder Wärme schmilzt und solange trocknes Chlorgas durchleitet, bis selbst bei starker Abkühlung nichts mehr absorbirt wird. In dieses Antimonsuperchlorid leitet man ölbildendes Gas (Hydracetyl) solange noch Aufnahme bemerkbar ist, man unterwirft die gesättigte Flüssigkeit alsdann der Destillation, wo Acetylchlorür-Chlorwasserstoff übergeht; das überdestillirende wird solange aufgefangen, als es mit Wasser gemischt noch eine ätherartige Flüssigkeit absondert (*Wöhler*).

Die erhaltene Verbindung ist unrein; sie wird mit Wasser destillirt, von dem mit übergehendem Wasser geschieden, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Diese letztere Operation wiederholt man so oft, bis die rückbleibende Schwefelsäure nicht mehr geschwärzt und keine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure mehr bei der Destillation bemerkbar ist. Nach dem Waschen

mit Wasser und ruhigen Stehen über Chlorcalcium erhält man das Oel rein und wasserfrei.

Das Acetylchlorür-Chlorwasserstoff ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, von angenehmem, ätherartigem Geruch und süfslichem Geschmack; sein Siedpunkt ist 82,4° C.; das spec. Gewicht seines Dampfes ist 3,4484. Wird durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Destillation über Kalihydrat, in dem es unlöslich ist, nicht verändert; es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, grüngesäumter, rufsender Flamme. Wasser ertheilt es seinen Geruch, ohne davon bemerklich gelöst zu werden; mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar. In Ammoniakgas verdampft soll es in Salmiak, Stickgas und ein brennbares, nicht weiter untersuchtes, Gas zerlegt werden. In einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol zerlegt es sich allmählig in Chlorkalium und in Acetylchlorür. Mit Kalium erwärmt entwickelt es Wasserstoffgas und Acetylchlorürgas.

Chlorgas wird von diesem Körper leicht aufgenommen; er wird grünlichgelb und nimmt einen erstickenden Geruch an. Beim Erwärmen entwickelt sich Salzsäure und es erzeugen sich neue an Chlor reichere Verbindungen. Wird das Oel lange Zeit bei steigender Erwärmung der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und alsdann der Destillation unterworfen, so geht der unveränderte Körper im Anfang über, bei 115° destillirt die vorhererwähnte Verbindung $C_4 H_4 Cl_4 + Cl_2 H_2$ über; bei 135° erhält man einen neuen, nach der Formel $C_4 H_4 Cl_8$ zusammengesetzen Körper, den man als das *zweite Chlorid des Formyls*, als *Formylchlorid* ansehen kann $C_2 H_2 Cl_4$. Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors bei Mitwirkung des Tageslichtes, oder schneller bei Sonnenlicht, geht die letztere Verbindung in Chlorkohlenstoff über; diese Verwandlung findet statt, indem die an Chlor weniger reichen Flüssigkeiten in Formylchlorid übergehen, in welchem zuletzt aller Wasserstoff durch seine Aequivalente an Chlor ersetzt wird. $C_2H_2Cl_4$ gibt mit 4Cl — 1 At. Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$ und 2 At. Salzsäure $Cl_2 H_2$. Bei der Bildung des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs, gleichgültig ob es durch Zusammenbringen der Gase oder des Hydracetyls mit Antimonsuperchlorid dargestellt worden, erzeugt sich stets eine gewisse Menge Salzsäure, deren Bildung sich dadurch erklärt, dafs das Hydracetyl, was sich beim Erhitzen von Alkohol mit einem Uebermafs von Schwefelsäure entwickelt, stets Kohlenoxidgas enthält, welches die Bildung von Chlorkohlensäure und, bei Gegenwart von Wasser, die Entstehung von Kohlensäure und Salzsäure bedingt. Sodann erklärt sich die Bildung der Salzsäure durch die gleichzeitige Entstehung der anderen beschriebenen Produkte, welche reicher an Chlor sind und die weniger Wasserstoff enthalten, als das Acetylchlorür-Chlorwasserstoff. Enthält das Hydracetylgas beigemischten Aetherdampf und Alkoholdampf, so ist die Einmischung des Acetyloxichlorids (von *Malaguti*) unvermeidlich. Dieses letztere wird durch Destillation mit Wasser, wobei Salzsäure, Essigsäure und Essigäther übergehen, zerstört.

Unter dem Namen *Chloretheral* beschrieb *D'Arcet* ein Produkt der Einwirkung des Chlors auf Aether- und Alkoholdampf-haltiges Hydracetylgas; man erhält es bei fortgesetzten Rectifikationen des rohen Oels für sich. Wenn die Temperatur in der Retorte bis auf 180° gestiegen ist, geht dieses Produkt in reinem Zustande über. Es stellt ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum dar von eigenthümlichem, süfslichem Geruch, sehr verschieden übrigens von dem des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs. Es ist entzündlich und brennt mit grüner, leuchtender Flamme. Durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure wird es zersetzt. Dieser Körper, welcher ein genaueres Studium verdient, ist nach *D'Arcet* nach der Formel $C_4 H_8 O Cl_2$ zusammengesetzt, wonach es eine Verbindung seyn kann von

Acetyloxidhydrat $C_4 H_6 O + H_2 O$

mit Acetylchlorür-Chlorwasserstoff $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$

oder von *Malaguti's* Acetyloxichlorür $C_4 H_6 O + Cl_4$

mit 1 At. Aethyloxid $C_4 H_{10} O$

*Acetylbromür-Bromwasserstoff;* $C_4H_6Br_2 + Br_2H_2$. Symb. $AcBr_2$, $Br_2H_2$. Von *Serullas* zuerst dargestellt.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Brom mit Hydracetylgas zusammenbringt, solange noch davon absorbirt wird. Die Produkte, die sich hierbei bilden, sind von ähnlicher Beschaffenheit wie bei der Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung. Die Reindarstellung geschieht auf dieselbe Weise. Der Acetylbromür-Bromwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch und süfslichem, kühlendem Geschmack, von 2,164 spec. Gewicht bei 21° C.; er siedet bei 129,5° und wird bei —15° kristallinisch, fest und kampherartig. Sein chemisches Verhalten gleicht in allen Stücken dem Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, nur mit dem Unterschiede, dafs er nicht, wie dieser, sich in Bromkohlenstoff durch Einwirkung von überschüssigem Brom verwandeln läfst.

*Acetyliodür-Iodwasserstoff;* $C_4H_6I_2 + I_2H_2$; Symb. $Ac_2I_2$, $I_2H_2$.

Bei dieser Verbindung ist es ihrem abweichenden Verhalten wegen zweifelhaft, ob die angegebene Formel in der That ihre Constitution ausdrückt; es ist wahrscheinlicher, dafs das Iod sich gegen das Hydracetylgas verhält wie gegen Ammoniak, mit welchem es seiner geringen Verwandtschaft zum Wasserstoff wegen eine Verbindung eingeht, ohne Iodwasserstoffsäure zu bilden; hiernach würde seine Formel seyn $AcH_2 + 2I_2$.

Man erhält diese Verbindung nach *Regnault* am besten, wenn man Iod in einem passenden Gefäfse auf 50—60° erhitzt und reines Hydracetylgas hineinleitet, bis alles Iod in einen gelben oder weifsen pulverförmigen Körper verwandelt ist. Das überschüssige Iod nimmt man durch Waschen mit Kalilauge hinweg. Die reine Verbindung ist farblos, kristallinisch, von durchdringend ätherartigem Geruch, sie ist schwerer als concentrirte Schwefelsäure, schmilzt bei 79° und erstarrt zu einer aus gelblichen Nadeln bestehenden Masse; an der Luft oder im luftleeren Raume erhitzt wird sie unter Freiwerden von Iod zersetzt, in einem Strom von Hydracetylgas ist sie hingegen in weifsen Nadeln sublimirbar. Zerlegt sich beim Aufbewahren, wobei sie gelb wird. Sie ist schwer verbrennlich, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte keine Wirkung darauf, in der Wärme hingegen tritt Zersetzung ein. Chlor und Brom zerlegen sie unter Bildung von Iod-Chlorid oder -Bromid und den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen des Hydracetyls. Concentrirte Kalilauge zerlegt sie in der Wärme, mit Kalihydrat und Alkohol erwärmt entwickelt sich Hydracetylgas, es entsteht Iodkalium und andere nicht untersuchte Produkte.

*Acetyl-Unterschwefelsäure;* $Ac, S_2O_5 + aq$ oder $AcH_2, 2SO_3$. Von *Regnault* entdeckt. — Hydracetylgas wird von wasserfreier Schwefelsäure mit grofser Begierde und heftiger Wärmeentwickelung ohne Schwärzung absorbirt; sie verliert hierdurch die Fähigkeit, an der Luft zu rauchen, und verwandelt sich in einen weifsen, in langen Nadeln kristallisirten Körper, welcher bei 80° schmilzt und sublimirbar ist. Bei der Auflösung dieses Körpers in Wasser verwandelt er sich, durch die Aufnahme von 2 At. Wasser, in das *Hydrat der Isäthionsäure* $C_4H_{10}O_2, S_2O_5$. Ammoniakgas wird von der Acetyl-Unterschwefelsäure mit Begierde absorbirt; bei gelindem Erhitzen tritt Entzündung mit einer schwachen Explosion ein, wodurch die Verbindung zerstört und in eine schwarze Masse verwandelt wird.

*Acetylplatin-Platinchlorid.* Formel: $C_4H_6Pt_2Cl_4$ oder $AcPt$, $PtCl_4$ oder $AcCl_2$, $Cl_2Pt_2$. — Die erste Beobachtung dieser Verbindung gehört *Berzelius* an; sie ist später von *Zeise* näher untersucht und beschrieben worden; sie entsteht bei der Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol, neben Acetyloxidhydrat (Aldehyd) und Aethylchlorür (leichtem Salzäther). Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich ohne Schwierigkeit, wenn man sich an die zahllosen Zersetzungsweisen erinnert, wo Aethyloxid (Aether) oder Aethyloxidhydrat zerlegt wird in Hydracetyl (ölbildendes Gas) und

andere Produkte. Es ist nun höchst wahrscheinlich, dafs durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol das Aethyloxid des Alkohols in Wasser und Hydracetyl ($H_2O$ und $AcH_2$) zerfällt, welches letztere sich mit Platinchlorid zerlegt in Acetylplatinchlorür, Salzsäure und freies Chlor. Durch die Einwirkung der Salzsäure, in dem Moment ihres Freiwerdens, auf den Alkohol entsteht Aethylchlorür, und durch die Einwirkung des freien Chlors auf denselben Körper Acetyloxidhydrat (Aldehyd). Man kann annehmen, dafs 3 At. Aethyloxid in dem Alkohol sich zerlegen mit 4 At. Platinchlorid in 1 At. Acetyloxidhydrat (Aldehyd), 1 At. Wasser, 2 At. Acetylplatinchlorür und 8 At. Salzsäure. Es ist erwähnt worden, dafs Hydracetyl von Antimonsuperchlorid mit Leichtigkeit und in grofser Menge aufgenommen wird. Bei der Destillation trennt sich die neue Verbindung in Antimonchlorür, welches zurückbleibt, und in Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, welcher übergeht. Denkt man sich in dem letzteren die Chlorwasserstoffsäure ersetzt durch eine gleichatomige Verbindung von Platin mit Chlor, so sind beide Verbindungen correspondirend.

$AcCl_2 + Cl_2H_2$ Acetylchlorür-Chlorwasserstoff,

$AcCl_2 + Cl_2Pt_2$ die correspondirende Platinverbindung.

Wenn man sich erinnert, dafs durch die direkte Verbindung des Hydracetyls mit wasserfreier Schwefelsäure derselbe Körper (Isäthionsäure) gebildet wird, der durch die Einwirkung derselben Schwefelsäure auf Aether entsteht, so kann man nun über den Vorgang der Zersetzung mit Platinchlorid keinen Zweifel hegen. Nach der Ansicht von *Zeise*, dem man die Analyse dieser Verbindungen verdankt, ist dieser Körper eine Verbindung von Acetylwasserstoff mit Platinchlorür $AcH_2$, $Pt_2Cl_4$; seine Bildung erklärt sich hiernach, insofern 2 At. Aethyloxid aus dem Alkohol mit 1 At. Platinchlorid sich zerlegen würden in 1 At. Wasser, 1 At. der Platinverbindung $C_4H_8Pt_2Cl_4$, 1 At. Aldehyd und 4 At. Salzsäure.

Nach *Malaguti's* Meinung enthält die Platinverbindung Acetyloxid in Verbindung mit Platinchlorür; $AcO + Pt_2Cl_4$. 1 At. Platinchlorid würde sich nach ihm mit 1 At. Aethyloxid zerlegen in 4 At. Salzsäure und 1 At. Acetyloxid-Platinchlorür. Nach den letzten von *Zeise* bekannt gemachten Analysen scheint aber die Abwesenheit von allem Sauerstoff in den Doppelverbindungen, die dieser Körper mit andern Chlormetallen eingeht, erwiesen zu seyn.

Man erhält das Acetyl-Platinchlorür rein, wenn man seine Verbindung mit Chlorammonium oder Chlorkalium, in wenig Wasser gelöst, so lange mit Platinchlorid vermischt, als sich noch Platinsalmiak oder Platinkaliumchlorid niederschlägt, und die erhaltene gelbe Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure bei Abhaltung des Lichts abdampft. Man erhält eine honiggelbe gummiähnliche Masse, welche im Licht geschwärzt wird; sie wird an der Luft nicht feucht und beim Erhitzen für sich zerlegt in Salzsäure und brennbare Gase; es bleibt im Rückstand kohlehaltiges Platin. Diese Verbindung löst sich langsam in Wasser und Alkohol, die Auflösungen besitzen eine saure Reaction, die wässerige zersetzt sich von selbst beim Aufbewahren, beim Kochen geht diese Zersetzung rasch vor sich, es bildet sich ein schwarzer Niederschlag und Salzsäure und es entwickelt sich ein brennbares Gas. Zusatz von freien Mineralsäuren verhindert oder verlangsamt diese Zersetzung. Eine Auflösung von Platinchlorid in Alkohol enthält stets eine gewisse Menge von dieser Verbindung; sie zerlegt sich von selbst beim Aufbewahren in metallisches Platin, Aldehyd, Essigsäure und Salzäther. (*Ettling.*)

Ein dünner Ueberzug der weingeistigen Lösung auf Glas oder Porzellan eingetrocknet hinterläfst nach dem Glühen eine spiegelglänzende metallische Schicht von Platin, welche sehr festhaftet.

Die Auflösung des Acetylplatinchlorürs mit Magnesiahydrat digerirt, gibt Chlormagnesium, was in Auflösung bleibt, und einen schleimigen, braungrauen Niederschlag, welcher allmählig schwarz und dicht wird. Wird der Ueberschufs von Bittererde mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, so bleibt ein schwarzes Pulver, welches trocken erhitzt mit Explosion abbrennt, unter Rücklassung von metallischem Platin. Es ist mög-

lich, dafs dieser Körper eine Verbindung ist von Acetyl mit 2 At. Platinoxidul oder von Acetylplatin mit Platinoxid, correspondirend in seiner Zusammensetzung mit der Chlorverbindung. Derselbe Körper, obwohl vielleicht mit mehr Platin verbunden, scheint sich bei gelinder Digestion von Platinchlorür mit Alkohol zu bilden, wo er als schweres, körniges, schwarzes Pulver zurückbleibt, welches beim Erhitzen im trocknen Zustande ebenfalls verpufft, und das die Eigenschaft, Sauerstoff und andere Gase zu absorbiren, Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, im höchsten Grade besitzt.

*Acetyl-Platinchlorür-Chlorkalium;* $AcPt_2Cl_4, Cl_2K$. Von *Berzelius* entdeckt. — *Darstellung:* Reines, von Salpetersäure freies Platinchlorid wird in Alkohol mit Zusatz von etwas Salzsäure und ($\frac{1}{8}$ von dem Gewicht des Platinchlorids) Chlornatrium gelöst und damit mehrere Stunden lang bei Siedhitze digerirt, der Alkohol wird durch Destillation entfernt und der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesättigt, bei gelinder Wärme zur Kristallisation abgedampft, wo die Doppelverbindung des Acetylplatinchlorürs mit Chlorkalium kristallisirt; man reinigt die Kristalle durch neue Kristallisationen. — *Eigenschaften:* Citrongelbe, regelmäfsige, durchscheinende Prismen, welche bei 100° 4,625 p. c. (2 Atome) Kristallwasser verlieren, wobei sie undurchsichtig werden; es löst sich in 5 Th. warmen Wassers, schwieriger in kaltem; in Alkohol ist es ebenfalls löslich; die Auflösung besitzt einen zusammenziehenden metallischen Geschmack, röthet Lackmus und wird bei 90° unter Abscheidung von Platin und Bildung von freier Salzsäure, welche das noch übrige Salz vor weiterer Zersetzung schützt, zersetzt. Trocken an einer Flamme erhitzt, entzündet sich das Salz und brennt mit Funkensprühen unter Rücklassung von Platin. Im Sonnenlicht färbt es sich grünlich, zuletzt schwarz. In trocknem Wasserstoffgas und Chlorgas erwärmt zerlegt es sich ebenfalls, bei Anwendung des letzteren bemerkt man die Bildung von *Kohlenstoffchlorid* $C_2Cl_6$. Mit salpetersaurem Silberoxid vermischt erhält man einen weifsen Platin-, Silber- und Chlor-haltigen Niederschlag, beim Erwärmen der rückständigen Silberhaltigen Flüssigkeit entsteht eine neue Fällung.

Mit *Chlornatrium* und *Salmiak* bildet das Acetylplatinchlorür der Kaliumverbindung in der Zusammensetzung correspondirende Doppelverbindungen.

*Acetyl-Platinchlorür-Ammoniak;* $AcPt_2Cl_4 + N_2H_6$. Auflösungen von einer der beschriebenen Doppelverbindungen geben mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak versetzt citrongelbe Niederschläge, welche diese Verbindung darstellen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, die Auflösung kann ohne Zersetzung nicht abgedampft werden, sie löst sich in Alkohol und bleibt nach dem Verdampfen desselben unverändert zurück. Wird durch das Sonnenlicht und Wärme zersetzt. Kali entwickelt daraus Ammoniak.

## *Zersetzungsprodukte der Essigsäure und der essigsauren Salze.*

### *Aceton, seine Verbindungen und Zersetzungsprodukte.*

Treibt man die Dämpfe von concentrirter Essigsäure durch eine mäfsig glühende Porzellanröhre oder Röhre von Eisen, so wird sie vollständig, ohne Absatz von Kohle, in eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit (*Aceton*) und in Gasarten zerlegt, welche Gemenge von Kohlenoxidgas, Kohlensäure und Kohlenwasserstoff sind. In einer die dunkle Rothglühhitze übersteigende Temperatur zerlegt sich die Essigsäure in ein brenzlich riechendes, braun gefärbtes Oel und in brennbare Gasarten unter Absatz von Kohle. Unterwirft man ein essigsaures Salz, dessen Basis ein Metalloxid ist, was in der Glühhitze Kohlensäure zurückbehält, essigsaures Natron, Kali, Baryt, der trocknen Destillation, so zerlegt es sich in ein zurückbleibendes kohlensaures Salz und in Aceton. Bei Oxiden, welche die

Kohlensäure beim Rothglühen verlieren (essigsaures Mangan, Bittererde etc.), entwickelt sich neben Aceton kohlensaures Gas; bei solchen, welche leicht reducirt werden (essigsaures Kupferoxid, Silberoxid), erhält man Essigsäurehydrat, Kohlenoxid, Kohlensäure, Wasser und Aceton, es bleibt ein Gemenge von Metall mit höchst feinzertheilter Kohle. Neutrales essigsaures Bleioxid bei 18° geschmolzen erstarrt nach einiger Zeit zu einer weifsen, kristallinischen, aufgeblähten Masse von anderthalb basisch essigsaurem Bleioxid, während ⅓ der Essigsäure in der Form von Kohlensäure und Aceton entweicht. Die Zusammensetzung des Acetons wird durch die Formel $C_3 H_6 O$ ausgedrückt, rechnet man hierzu die Elemente von 1 At. Kohlensäure, so hat man die Bestandtheile von 1 Aeq. wasserfreier Essigsäure, was alle diese Zersetzungen hinreichend erklärt.

$$\begin{array}{ll} C_3 H_6 O & = \text{Aceton} \\ C \quad O_2 & = 1 \text{ At. Kohlensäure} \\ \hline C_4 H_6 O_3 & = 1 \text{ At. wasserfreie Essigsäure.} \end{array}$$

Unterwirft man essigsaures Kali, mit seinem gleichen Gewicht arseniger Säure gemengt, der trocknen Destillation, so erhält man die unter dem Namen *Cadet'sche Flüssigkeit* bekannte, von *Bunsen* mit *Alkarsin* bezeichnete, durch ihren unerträglichen Geruch und Selbstentzündlichkeit ausgezeichnete Matérie. Die von *Dumas* und *Bunsen* angestellten früheren analytischen Versuche liefsen es zweifelhaft, ob sie nach der Formel $C_4 H_{12} As_2$ oder nach *Berzelius's* Vermuthung aus $C_4 H_{12} As_2 O$ zusammengesetzt ist. Die letztere ist durch neuere Analysen von *Bunsen* bestätigt worden. Hiernach läfst sich das Alkarsin als eine Verbindung von *Acetyloxid* mit *Arsenwasserstoff* $AcO, As_2 H_6$, in seiner Zusammensetzung ähnlich dem Aldehydammoniak, betrachten, nur mit dem Unterschied, dafs in dem letzteren 1 At. Wasser, wie in allen Ammoniaksalzen, enthalten ist, der im Alkarsin fehlt.

Bei der Bildung dieses Körpers zerlegen sich 2 At. Essigsäure mit 1 At. arseniger Säure zu Alkarsin und Kohlensäure.

$$\left.\begin{array}{l} C_8 H_{12} \quad O_6 \\ + \quad As_2 O_3 \\ \hline C_8 H_{12} As_2 O_9 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C_4 H_{12} As_2 O = 1 \text{ At. Alkarsin} \\ C_4 \quad O_6 = 2 \text{ At. Kohlensäure.} \\ \hline C_8 H_{12} As_2 O_9 \end{array}\right.$$

Es ist übrigens denkbar, dafs diese Zersetzung in Folge einer secundären, nemlich zwischen den Elementen des Acetons und der arsenigen Säure, vor sich geht, in der Art, dafs sich 2 At. Aceton und 1 At. arsenige Säure zerlegen in Kohlensäure und Alkarsin

$$\left.\begin{array}{ll} \text{2 At. Aceton} & C_6 H_{12} O_2 \\ \text{1 At. arsenige Säure} & O_3 As_2 \\ \hline & C_6 H_{12} Or As_2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} \text{1 At. Alkarsin} & C_4 H_{12} O \; As_2 \\ \text{2 At. Kohlensäure} & C_2 \quad O_4 \\ \hline & C_6 H_{12} O_5 As_2 \end{array}\right.$$

Das Alkarsin besitzt, wie das Aldehydammoniak, die Fähigkeit, Sauerstoff mit grofser Begierde aus der Luft anzuziehen und sich damit zu verbinden; es ist denkbar, dafs sie auf der Gegenwart von Acetyloxid beruht, was diese Fähigkeit in einem so ausgezeichneten Grade besitzt; es wird hierbei Sauerstoff und Wasser aufgenommen, und es entsteht *Alkargen*, was die Elemente des Essigsäurehydrats und Arsenwasserstoffs enthält und eine dem neutralen essigsauren Ammoniak ähnliche Constitution besitzt $AcO_3, As_2 H_6 + aq.$ Nach der von *Bunsen* angenommenen Formel enthält das Alkargen anstatt vier —5 Atome Sauerstoff; hiernach hätten nur 16,67 p. c. Kohlenstoff gefunden werden dürfen, während durch zwei Analysen 17,6 und 16,97 Kohlenstoff erhalten wurden, Bestimmungen, welche mehr Zuverlässigkeit verdienen als die des Arsens.

## *Aceton.*

Formel: $C_3 H_6 O$. — *Bildung:* Bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze, des Zuckers, der Citronsäure etc. etc. — *Darstellung:* Die beim Durchtreiben der Essigsäuredämpfe durch eine schwach rothglühende Röhre, oder durch trockne Destillation von essigsaurem Kalk erhaltene Flüssigkeit wird über gebrannten Kalk im Wasserbade recti-

ficirt, bis ihr Siedpunkt constant bleibt. — *Eigenschaften:* Wasserhelle, farblose Flüssigkeit, von durchdringendem, eigenthümlichem, etwas brenzlichem Geruch, von 0,7921 spec. Gewicht, siedet bei 55,6° C., das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 2,022 (*Dumas*).

Das Aceton besitzt einen beifsenden, pfeffermünzähnlichen Geschmack, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs; aus der wässerigen Mischung scheidet sich Aceton ab, wenn sie mit Kalihydrat, Chlorcalcium und anderen Salzen in Berührung gebracht wird, die sich im Aceton nicht lösen. Aus einer alkoholischen Auflösung von Chlorcalcium scheidet sich das Chlorcalcium kristallinisch ab, wenn sie mit hinreichendem Aceton gemischt wird.

Bei Berührung von Aetzalkalien mit Luft und Aceton wird Sauerstoffgas mit Schnelligkeit absorbirt und unter andern nicht untersuchten Produkten ein brauner harzähnlicher Körper gebildet. Mit unterchlorigsaurem Kalk erwärmt zerlegt es sich unter Bildung von Kohlensäure in Formylchlorid. Durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure erleidet das Aceton eine Zersetzung.

Das Aceton ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Bei der Darstellung des Acetons bildet sich als secundäres Zersetzungsprodukt, namentlich bei der Destillation von unreinen, brenzlich öligen, essigsauren Salzen, ein ölartiges Produkt, was bei den Rectifikationen des Acetons im Destillirgefäfse bleibt. Es ist von *Kane* analysirt und mit dem unpassenden Namen *Dumasin* belegt worden. Der Geruch dieses brenzlichen Oels ist unangenehm, der Geschmack brennend, es siedet bei 120°, ist im unreinen Zustande braun, im reinen farblos; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10}H_{16}O$ ausgedrückt, das spec. Gewicht seines Dampfes ist 5,204, wonach seine Formel 2 Vol. entspricht.

Ueber die chemische Natur des Acetons ist man nicht im Klaren; es enthält die Elemente von 1 At. kohlensaurem Aethyloxid plus 1 At. Hydracetyl (ölbildendem Gas) $C_9H_{18}O_3$ oder von 1 At. essigsaurem Aethyloxid plus 1 At. Hydracetyl. Nach *Kane* ist das Aceton ein dem Alkohol ähnlicher Körper, nämlich das Hydrat eines organischen Oxids, welches nach der Formel $C_6H_{10}O + H_2O$ zusammengesetzt ist.

Durch Destillation des Acetons mit rauchender Schwefelsäure erhielt derselbe, neben einer Menge von andern Produkten, schwefliger Säure etc., einen Körper, den er nach der Formel $C_6H_8$ (oder vielleicht nach einer richtigern Berechnung der Resultate seiner Analyse nach der Formel $C_{12}H_{18}$) zusammengesetzt fand. *Kane* nennt diesen Körper *Mesitylen.*

Durch Behandlung mit Phosphorchlorid entstand eine Verbindung $C_6H_{10}Cl_2$ (*Mesitylchlorid*), welche mit Kalilauge sich in Chlorkalium und einen neuen Körper $C_6H_{10}O$ (*Mesityloxid*) zerlegte, welcher von dem Aceton auf eine ähnliche Weise abweicht, wie der Alkohol vom Aether, insofern er die Elemente des Acetons minus 1 At. Wasser enthält. Durch Sättigung einer Mischung von Aceton und rauchender Schwefelsäure mit Kalk erhielt er eigenthümliche Salze, welche die Elemente der Schwefelsäure und des Mesityloxids, $C_6H_{10}O$, enthielten. Der theoretische Ausdruck der Versuche von *Kane*, welche denen von *Dumas* und *Peligot* über das Cetyl nachgebildet sind, scheint aber der wahren Constitution des Acetons nicht zu entsprechen.

Die Ansicht über die Constitution des Alkohols, als des Hydrats eines organischen Oxids von basischen Eigenschaften, erhält die bestimmteste Richtung dadurch, dafs der Aether, wenn er aus einer seiner Verbindungen abgeschieden wird, die Fähigkeit besitzt, Wasser wieder aufzunehmen und damit wieder Alkohol zu bilden. Aus keiner der von *Kane* beschriebenen Verbindungen, welche aus Aceton dargestellt sind, ist man aber im Stande das Aceton wiederherzustellen. Der Aether ist ein Oxid, weil er sich mit Säuren zu gleichen Atomgewichten verbindet; er bildet Doppelsalze, worin 1 Atom Säure von dem Aethyloxid, das andere Atom von einem Metalloxid neutralisirt ist. Weder das Aceton noch das Mesityloxid gehen Verbindungen ähnlicher Art ein. In den Verbindungen des sogenannten Mesityloxids mit Schwefelsäure hat die Säure ihre ganze

Sättigungscapacität unverändert beibehalten; das Mesityloxid kann darum nicht als Basis, sondern mufs in dem nemlichen Zustande darin vorhanden seyn, wie die Benzoesäure in der Benzoeunterschwefelsäure. In dem *Metaceton* hat ferner *Fremy* einen Körper beschrieben, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Mesityloxid *Kane's* besitzt, aber sehr wesentlich durch seine Eigenschaften davon abweicht. Es ist gänzlich unerforscht, in welcher chemischen Beziehung beide zu dem Aceton stehen.

Wir begnügen uns, diese von *Kane* entdeckten Verbindungen zu beschreiben, ohne die Ansichten zu theilen, nach welchen sie benannt wurden.

*Mesitylen.* Formel: $C_6 H_8$. — *Darstellung:* Aceton wird mit ½ Vol. rauchender Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Auf dem Destillat, welches reich an Essigsäure ist, schwimmt ein gelbliches Oel, was mit Wasser gewaschen, sodann rectificirt wird. Die ersten übergehenden Portionen enthalten Aceton, was sich im Wasserbade entfernen läfst; bei 135,5° (dem Siedpunkte des Mesitylens) destillirt der neue Körper rein über, zuletzt kommt eine andere Materie von ähnlicher Beschaffenheit, aber höherem Siedpunkt. — *Eigenschaften:* Farblose, ölartige Flüssigkeit von mildem Knoblauchgeruch, leichter als Wasser, entzündlich, mit weifser, rufsender Flamme verbrennend, wird nicht von Alkalien angegriffen, verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor ähnlich dem Benzol. Enthält nach seiner Formel die Elemente von 2 At. Aceton minus 2 At. Wasser, was seine Bildung erklärt. (*Kane* erhielt im Mittel von drei Analysen 89,602 Kohle und 10,41 Wasserstoff, die Formel $C_6 H_8$ gibt 90,19 C und 9,81 H.)

*Mesityloxid.* Formel: $C_6 H_{10} O$. — *Darstellung:* Man versetzt eine Auflösung von Mesitylchlorid in Alkohol mit Aetzkali so lange, bis alkalische Reaction bemerkbar ist, und mischt die Flüssigkeit mit ihrem 6 bis 8fachen Volumen Wasser. Die sich abscheidende ölartige Flüssigkeit wird abgenommen und durch Rectifikation und Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt. — *Eigenschaften:* Klare, farblose Flüssigkeit von aromatischem, der Pfeffermünze ähnlichen Geruch; sie siedet bei 120°, ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender rufsender Flamme.

*Mesitylchlorid.* Formel: $C_6 H_{10} Cl_2$. — Kann nicht durch direkte Einwirkung von Salzsäure auf Aceton oder auf die vorherbeschriebene Verbindung erhalten werden. Sättigt man Aceton mit salzsaurem Gas, so erhält man eine dunkelgefärbte, sehr schwere Flüssigkeit, welche mit Wasser in Berührung oder durch Destillation in Salzsäure, Aceton und andere Produkte zerfällt. — *Darstellung:* Man setzt 2 Th. Phosphorchlorid in kleinen Portionen zu 1 Theil Aceton, mit der Vorsicht, letzteres mit kaltem Wasser zu umgeben, und vermischt die Auflösung mit 3—4 Volumen Wasser, wo sich Mesitylchlorid abscheidet. Es wird mit wenig Wasser gewaschen und durch Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt. — *Eigenschaften:* Oelartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, wird durch die Wärme in Salzsäure und Mesitylen (?) zersetzt. Unter vielen Analysen lieferte nur eine mit der Theorie übereinstimmende Resultate, sie gab 47,27 Kohlenstoff, 6,76 Wasserstoff und 45,88 Chlor.

*Mesityljodid* kann, wiewohl niemals rein, durch Zusammenbringen von Iod, Phosphor und Aceton erhalten werden. Bei der Destillation einer solchen Mischung geht Iodwasserstoffsäure und eine schwere, durch freies Iod braungefärbte, ölartige Flüssigkeit über, von dem Geruch des Aethyljodids; mit verdünnter Kalilauge wird sie farblos, färbt sich aber schnell wieder bei Einwirkung der Luft; wird wie das Mesitylchlorid durch Wärme zerlegt. Der Rückstand der Destillation enthält *Mesitylunterphosphorige Säure* und eine andere in gelben glänzenden Schuppen sich absetzende Iodhaltige Substanz, die *Kane Pteleyljodid* nennt.

*Mesityloxid-Platinchlorür. Metacechlorplatin* nach *Zeise.* Formel nach *Zeise:* $C_6 H_{10} O, Pt Cl_2$. Mit diesem Namen kann man einen Körper

bezeichnen, der von *Zeise* durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton zuerst erhalten worden ist. 1 Theil Platinchlorid in $2\frac{1}{2}$ Aceton gelöst giebt bei der Destillation und Cohobation Salzsäure und einen ätherartigen Körper, welche übergehen, und einen sauren, braungefärbten Rückstand, welcher die neue Verbindung neben andern harz- oder theerartigen Produkten enthält. Zur Darstellung derselben wird der Rückstand mit Wasser oftmals ausgewaschen, wo ein brauner, pechartiger Körper ungelöst zurückbleibt, welchen *Zeise Platinharz* nennt. Die wässerigen Auflösungen, oder das Waschwasser, trüben sich nach einiger Zeit, es bilden sich darin, vom Boden des Gefäfses an, eine Menge gelber Kristalle, welche die Verbindung darstellen; verdampft man die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt haben, im luftleeren Raume über Schwefelsäure und behandelt den Rückstand wie vorher, so erhält man noch mehr davon. Durch Auflösung und Kristallisation aus salzsäurehaltigem und reinem Aceton wird er frei von braunfärbenden Materien erhalten.

Die Verbindung ist schwefelgelb und stellt sich in kleinen nicht bestimmbaren Kristallen dar, fast geruchlos, verliert bei 100° und im Vacuo nichts am Gewicht, verbrennt an der Luft erhitzt mit grüner Flamme und hinterläfst silberweifses Platin; in einer Retorte erhitzt erhält man Salzsäure, einen eigenthümlich riechenden Dampf, der sich zu einem öligen Körper condensirt; es bleibt kohlehaltiges Platin. In Wasser ist er wenig mit gelber Farbe löslich, die Auflösung wird beim Kochen zersetzt; in Alkohol wenig, in Aether unlöslich. Löst sich in kochender Salzsäure ohne Veränderung, in Kalilauge mit brauner, in Chlorkalium und Kochsalzlösung mit gelber Farbe.

Die Mutterlauge, aus der sich die Kristalle des Mesityl-Platinchlorürs abgesetzt haben, trübt sich bei der Destillation, es entsteht eine Gasentwickelung, und indem die Flüssigkeit klar und farblos wird, schlägt sich ein schwarzes flockiges Pulver nieder, was sich beim Erhitzen mit Explosion entzündet. *Zeise* nennt es *Pyraceplatin*. Das sog. Platinharz ist spröde wie Harz, von glasigem Bruch, pulverisirbar, in der Wärme weich und knetbar, verbrennt mit Flamme und hinterläfst Platin; löslich in Kalilauge und Aceton vollständig, in Aether und Alkohol theilweise. *Zeise* bezeichnet es mit *Chloraceplatin*.

## *Verhalten des Acetons zu Sauerstoffsäuren.*

### *Mesitylschwefelsäure.*

Bei der Vermischung von Aceton mit 2 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure entsteht starke Erhitzung unter Entwickelung von schwefliger Säure Setzt man zu dieser Mischung Wasser und neutralisirt sie mit Baryt oder Kalk, so erhält man schwefelsauren Kalk oder Baryt und ein lösliches Kalk- oder Barytsalz. Das Kalksalz ist schwierig kristallisirbar, zerfliefslich, für sich erhitzt entzündet es sich und hinterläfst Gyps; von schwacher alkalischer Reaction, es ist nach der Formel $SO_3$, $C_3H_6O$, $CaO$ zusammengesetzt. Das Barytsalz kristallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, wird beim Erhitzen braun und hinterläfst nach der Calcination schwefelsauren Baryt; seine Formel ist $SO_3$, $C_3H_6O$, $BaO$. Beim Erhitzen verliert das Kalksalz $\frac{1}{2}$ At. Wasser.

Wird zu 2 Vol. Aceton 1 Vol. Vitriolöl gesetzt und diese Mischung nach dem Zusatz von Wasser mit Kalk neutralisirt, so erhält man ein neues Kalksalz, ähnlich dem beschriebenen, aber es enthält im kristallisirten Zustande auf dieselbe Menge von Schwefelsäure und Kalk doppelt soviel Aceton $SO_3$, $C_6H_{12}O_2$, $CaO$.

Eine Isolirung der in diesen Salzen enthaltenen Säure gelang nicht; wird die Basis davon getrennt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen schwarz wird, freie Schwefelsäure enthält und nach schwefliger Säure und Mesityloxid riecht.

Starke *Salpetersäure*, mit ihrem doppelten Volum Aceton gemischt und erwärmt, verursacht eine sehr heftige Zersetzung; wird diese durch äussere Abkühlung gemäfsigt und giefst man nach Beendigung der Reaction kaltes Wasser hinzu, so scheidet sich eine schwere, blafsgelbe Flüssigkeit ab, welche nach *Kane* zwei Materien enthält, wovon die eine dünnflüssig die andere dickflüssig ist. Bei stärkerer Einwirkung der Salpetersäure erzeugt sich vorzugsweise die letztere, welche *Kane Mesityl-Aldehyd* nennt, bei schwächerer die erstere, der er den Namen *salpetrigsaures Pteleyloxid* gegeben hat. *Kane* vermuthet, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure 2 At. Sauerstoff derselben an 4 At. Wasserstoff des Acetons treten, wodurch 2 At. Wasser und die Verbindung $N_2O_3 + C_6H_6O$ gebildet werden. Die Analyse gab darüber keinen Aufschlufs. Das salpetrigsaure Pteleyloxid ist schwerer wie Wasser und wird davon zersetzt; es löst sich in Alkalien mit brauner Farbe; Papier damit getränkt glimmt nach dem Trocknen beim Anzünden wie Feuerschwamm; in der Flamme einer Lampe erhitzt zerlegt es sich mit einer heftigen Explosion; kann ohne Zersetzung nicht destillirt werden, verträgt aber 100°, ohne zu verdampfen.

Das *Mesitylaldehyd*, $C_6H_8O_2$, entsteht, rein, wenn Mesitylen mit Salpetersäure gekocht wird, solange noch eine Einwirkung bemerkbar ist; es ist eine röthlichgelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, von süfslichem, durchdringendem Geruch, schwerlöslich in Wasser, leicht in Alkalien mit gelbbrauner Farbe, absorbirt trocknes Ammoniak, damit eine braune harzähnliche Masse bildend, die sich in Wasser löst und bei vorsichtigem Abdampfen Kristalle bildet; salpetersaures Silberoxid wird bei Zusatz von Kalilauge davon gefällt und beim Erwärmen damit reducirt, eine Eigenschaft, welche allen nichtsauren organischen, löslichen Materien unter diesen Umständen angehört. Dieser Körper entsteht mithin nach *Kane* durch einfache Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure, die an das Mesitylen treten, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Glasige *Phosphorsäure* (Metaphosphorsäure?) löst sich in Aceton unter Erhitzung und Bräunung; bei Neutralisation mit einer Basis erhält man ein lösliches Salz. Das Natronsalz kristallisirt in feinen rhomboidalen Tafeln, die an der Luft durch Verlust von Wasser undurchsichtig werden. Für sich erhitzt schmelzen sie in ihrem Kristallwasser, werden weifs, zuletzt schwarz, und hinterlassen 48,8 p. c. phosphorsaures Natron (pyrophosphorsaures Natron?).

*Mesitylunterphosphorige Säure.* Formel des *Barytsalzes*: $P_2C_6H_{12}O_5$, BaO. — Der Rückstand von der Destillation eines Gemenges von Iod, Aceton und Phosphor erstarrt, bei überschüssig vorhandenem Phosphor, zu einer Masse amianthähnlicher Kristalle, welche in Wasser löslich sind und damit von einer gelben kristallinischen Materie getrennt werden können, die sich mit hierbei erzeugt. Die wässerige Auflösung der weifsen Kristalle schmeckt sauer und zugleich bitter; mit kohlensaurem Baryt neutralisirt giebt sie ein unlösliches und ein lösliches Salz, welches letztere nach der Concentration und Erkalten zu einer kristallinischen Masse gesteht. Diese Masse ist ein Gemenge von Iodbarium mit mesitylunterphosphorigsaurem Baryt, welche beide durch Kochen mit Alkohol getrennt werden; es löst sich in diesem Falle das Iodbarium auf und die Mesitylverbindung bleibt zurück; sie hat durch diese Behandlung ihre Löslichkeit zum grofsen Theil verloren und stellt weifse kristallinische Körner dar, welche ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind. Beim Erhitzen entzündet es sich, brennt mit reiner Phosphorflamme, der schwarze Rückstand wird bei der Calcination zu weifsem phosphorsaurem Baryt. Mit Salpetersäure erwärmt entsteht eine sehr heftige Reaction. *Kane* erhielt in der Analyse dieses Körpers 19,44 — 20,40 Kohlenstoff und 3,65 — 4,00 Wasserstoff. Der Phosphor wurde nicht bestimmt. Auf Iod wurde das Salz nicht untersucht. Durch Salpetersäure oxidirt gab es 74 — 75 p. c. phosphorsauren Baryt, enthaltend 43,8 — 44 p. c. Baryt, woraus hervorgeht, dafs darin

auf 4 At. Baryt 6 At. Phosphor anstatt 8 At., wie in der Formel von *Kane* angenommen, enthalten sind. Der Formel nach sollte es enthalten 43,8 Baryt, 18 Phosphor, 21 Kohlenstoff, 3,5 Wasserstoff und 13,7 Sauerstoff. Nach Versuchen von *Plantamour* konnte diese Verbindung nicht wieder erhalten werden.

### *Zersetzungsprodukte des Acetons und Mesitylens durch Chlor.*

Aceton, durch welches man solange trocknes Chlorgas leitet, als noch Entwickelung von Salzsäure bemerklich ist, verwandelt sich in eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von unerträglich durchdringendem Geruch und 1,33 spec. Gewicht; auf die Haut gebracht zieht sie Blasen und siedet bei 126° (*Kane*), wobei sie unter Freiwerden von Salzsäure sich zersetzt. Durch Alkalien und concentrirte Schwefelsäure erleidet sie keine merkbare Veränderung. Nach der Analyse von *Dumas*, welche *Kane* bestätigt hat, drückt die Formel $C_6 H_8 Cl_4 O_2$ ihre Zusammensetzung aus, wonach sie in 100 Th. 28,86 Kohlenstoff, 3,13 Wasserstoff, 55,48 Chlor und 12,53 Sauerstoff enthält. (In einer nur einmal angestellten Analyse erhielt *J. L.* 28 Kohlenstoff, 2,8 Wasserstoff, 52,6 Chlor und 16 Sauerstoff.)

Diese Materie, welche *Kane Mesitylchloral* nennt, löst sich in warmer überschüssiger Kalilauge, es entsteht Chlorkalium und eine Säure, welche lösliche Salze mit fast allen Metalloxiden liefert; sie ist nicht näher untersucht.

*Pteleylchlorid.* Formel: $C_6 H_6 Cl_2$. — Leitet man Chlorgas in Mesitylen, so entweicht Salzsäure und der Rückstand erstarrt nach der Sättigung mit Chlor zu einer kristallinischen Masse; mit kochendem Aether behandelt löst sich das feste Produkt auf und kristallisirt daraus beim Erkalten. Die erhaltenen Kristalle sind *Pteleylchlorid;* sie werden durch neue Kristallisationen gereinigt. Das Pteleylchlorid ist in seiner äusseren Beschaffenheit den Krystallen des käuflichen schwefelsauren Chinins sehr ähnlich; es ist unlöslich im Wasser und unzersetzbar durch Kalihydrat, in wässeriger oder alkololischer Lösung; in einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich ohne Zersetzung, und kann in trocknem Ammoniakgas ohne Veränderung sublimirt werden. *Kane's* Analyse lieferte ihm 49,15 bis 50,66 Kohle und 4,0 bis 4,34 Wasserstoff; das Chlor wurde nicht bestimmt. Der obigen Formel nach sollte dieser Körper 48,87 Kohle, 3,99 Wasserstoff und 47,14 Chlor enthalten. Es ist merkwürdig, dafs Chlor und Salpetersäure sich verschieden gegen das Mesitylen verhalten.

*Pteleyljodid* nennt *Kane* die gelbe glimmerähnliche Materie, welche bei der Wiederauflösung des Rückstandes von der Destillation von Aceton mit Phosphor und Iod erhalten wird; sie besitzt alle Eigenschaften des *Formyljodids*, mit dem einzigen Unterschied, dafs sie nahe bei Glühhitze unverändert sublimirbar ist. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt.

Die Zusammensetzung der in dem Vorstehenden beschriebenen Verbindungen ist als der Ausdruck einer Vorstellung zu betrachten; sie verdienen ohne Ausnahme eine neue und gründlichere Untersuchung.

### *Alkarsin.*

*Synonyme: Cadet'sche Flüssigkeit.* Formel: $C_4 H_{12} O As_2$. (Nach *Dumas* $C_4 H_{12} As_2$) — *Darstellung:* Gleiche Gewichtstheile essigsaures Kali und arsenige Säure (1 ℔ von jedem) werden im Sandbade in einer Glasretorte mit angefügtem mit Eis umgebenem Kühlapparate langsam bis zum Rothglühen erhitzt. Es entwickeln sich hierbei Kohlensäure und wenig brennbare Gase, es sublimirt Arsen und in der Vorlage schwimmen auf übergegangenem Arsen zwei Flüssigkeiten, von denen die untere Alkarsin und eine andere schwer flüchtige arsenhaltige Flüssigkeit enthält, die obere aus einer Auflösung von Alkarsin in Aceton, Wasser und Essigsäure besteht. Aus 500 Grm. arseniger Säure erhält man etwa 150 Grm. unreines Alkarsin. Zur Reinigung wird es von der oberen Schicht getrennt,

getrennt, mit Wasser geschüttelt und gewaschen, um es von allem Aceton und Essigsäure zu befreien, sodann über trocknes Kalihydrat in einer sauerstofffreien Atmosphäre rectificirt. Durch eine neue Destillation über Kalk oder Baryt erhält man es wasserfrei.

*Eigenschaften:* Farblose, wasserhelle, ätherartige Flüssigkeit von bedeutendem Lichtbrechungsvermögen (1,762), siedet nach einer annähernden Bestimmung bei etwa 150°, erstarrt unter —23° zu weifsen, seidenglänzenden Schuppen; das gefundene spec. Gewicht seines Dampfes ist 7,18. (Nach der Formel $C_4 H_{12} As_2 O$ enthält 1 Vol. Alkarsindampf $\frac{1}{2}$ Vol. Arsendampf, 2 Vol. Kohlenstoff, 6 Vol. Wasserstoff, $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff. Das berechnete spec. Gewicht sollte hiernach 7,828 seyn, nach der Formel $\frac{C_4 H_{12} As_2}{2}$ erhält man für 1 Vol. die Zahl 7,278.)

Der Geruch des Alkarsins erinnert an den des Arsenwasserstoffs, er ist im höchsten Grade widrig, sein Dampf reizt die Augen zu heftigem Thränen, auf die Haut gebracht verursacht es heftiges Jucken; der Geschmack ist dem Geruch ähnlich; innerlich genommen wirkt es als heftiges Gift.

In Wasser ist das Alkarsin wenig löslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Bei freiem Zutritt der Luft oder Sauerstoff entzündet es sich von selbst und brennt mit einer blassen Flamme, weifse dicke Nebel bildend; in einem offenen Gefäfse mit Wasser bedeckt verschwindet das Alkarsin nach und nach vollständig, in beiden Fällen wird als das bemerkenswertheste Produkt *Alkargen* gebildet; es löst sich in Kalilauge zu einer braunen Flüssigkeit, und in verdünnter Salpetersäure ohne Gasentwickelung, beim Erhitzen erfolgt Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure und in Chlorgas und Bromgas entzündet es sich. Phosphor, Schwefel und Iod lösen sich darin auf, das letztere zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich Kristalle absetzen, die bei Zusatz von mehr Iod verschwinden. Mit Schwefelsäurehydrat bildet es eine in feinen Nadeln kristallisirbare Verbindung, welche im Wasser löslich ist. Kalium damit zusammengebracht verliert nach einiger Zeit seinen metallischen Glanz, später entwickelt sich Gas und es entsteht ein dicker weifser Brei, beim Erhitzen erfolgt eine heftige Zersetzung mit Feuererscheinung. In einer Auflösung von Quecksilberchlorid löst es sich auf unter Bildung eines weissen dicken Niederschlags, der sich in der Wärme unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür löst und nach dem Erkalten in seidenglänzenden kristallinischen, in Wasser schwerlöslichen, Schuppen wieder niederfällt. Die wässerige Lösung bildet mit salpetersaurem Silberoxid einen kristallinischen salpetersäurehaltigen Niederschlag. Quecksilberoxid- und Quecksilberoxidulsalze werden davon reducirt. Die Bildung von Alkargen bei Anwendung aller Mittel den Arsengehalt in der Analyse in Arsensäure zu verwandeln, und die Unzersetzbarkeit dieser Materie durch die nemlichen Substanzen, machte die Arsenbestimmung des Alkarsins unzuverlässig; *Bunsen* erhielt in einem Versuche nur 64,2 p. c. Diese Umstände sind die Ursachen des Zweifels, den man über seine Constitution hegen mufs. Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs das Alkarsin nach der Formel $C_{12} H_{36} As_6$ die Elemente von *Kane's* Mesityl ($C_6 H_{10}$), Mesitylen ($C_6 H_8$) und Arsenwasserstoff ($3As_2 H_6$) enthält.

*Chlorarsin.* Wahrscheinliche Formel: $C_4 H_{12} As_2 Cl_2$ *Bunsen.* — Bei Destillation des Alkarsins mit Chlorwasserstoffsäure erhält man ein dünnflüssiges Fluidum, von höchst ekelhaftem Geruch, schwerer wie Wasser, welches bei 109,3° siedet und bei —41° noch nicht fest wird. An der Luft erhitzt entzündet sich sein Dampf. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt es sich in der Luft in einen kristallisirbaren im Wasser löslichen Körper. In Chlorgas gebracht entzündet es sich; in Alkohol und Säuren löslich, von Aether und Wasser wird es nicht aufgenommen. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Salzsäure, mit Quecksilberchlorid vermischt entsteht eine in seidenglänzenden Blättchen kristallisirende Verbindung, dieselbe, welche das Alkarsin unter Ausscheidung von Quecksilber-

chlorür bildet. Mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt entsteht Chlorkalium und eine ätherartige Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, welche groſse Achnlichkeit mit Hydrarsin hat. Bei schwacher Erwärmung mit Kupferoxid wird das Chlorarsin zerlegt. Bei der Bildung des Chlorarsins bemerkt man einen zinnoberrothen nicht flüchtigen Körper, welcher geruchlos ist, beim Erhitzen mit Selengeruch verbrennt, mit Salpetersäure sich entzündet und von keinem Auflösungsmittel unzersetzt aufgenommen wird, (*Erytrarsin*).

*Sulpharsin* entsteht durch Zersetzung von Alkargen vermittelst Schwefelwasserstoff oder durch Destillation von Chlorarsin mit Schwefelbarium. Aetherartige, höchst übelriechende, wasserhelle Flüssigkeit, schwerer wie Wasser und darin nicht löslich.

*Iodarsin*, *Bromarsin*, *Fluorarsin*, *Cyanarsin* können durch Destillation der entsprechenden Wasserstoffsäuren mit Alkarsin erhalten werden.

*Alkargen.* Formel: $C_4 H_{14} As_2 O_4 = AcO_5, As_2 H_6 + aq$, nach *Bunsen* $C_4 H_{14} As_2 O_5$. Entdeckt von *Bunsen*. — *Darstellung:* Man läſst zu Alkarsin Luft oder Sauerstoffgas sehr langsam zutreten; es ist gut anfänglich stark abzukühlen, um die Heftigkeit der Verbrennung zu mäſsigen; es entsteht Alkargen, was aus der Flüssigkeit kristallisirt, arsenige Säure und ein ätherartiges, im Wasser lösliches, flüchtiges Produkt von unerträglichem Geruche (*Hydrarsin*). Zu Ende dieser Oxidation erstarrt das Ganze zu einer weiſsen oder bräunlichen Masse. Sie wird mit kaltem Wasser übergossen, worin sich Alkarsin und Hydrarsin lösen, der gröſste Theil der arsenigen Säure bleibt ungelöst zurück. Die Auflösung wird abgedampft bis sie zu einer festen Masse gesteht, durch starkes Pressen zwischen Löschpapier entfernt man den gröſsten Theil des Hydrarsins, behandelt den trocknen Rückstand mit siedendem absoluten Alkohol, aus dessen gesättigter Lösung man nach dem Erkalten Kristalle erhält, die man von anhängendem Hydrarsin und arseniger Säure durch Pressen zwischen Löschpapier und durch neue Kristallisationen aus Alkohol oder mehrmaliges Abdampfen der wässerigen Auflösung im Wasserbade, wo Hydrarsin weggeht, reinigt. Die letzten Spuren von arseniger Säure entfernt man durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Eisenoxidhydrat in der Kälte und neue Kristallisationen des eisenoxidhaltigen Hydrarsins aus Alkohol. Aus den alkoholischen Mutterlaugen erhält man durch Zusatz von Aether eine neue Portion Kristalle.

*Eigenschaften:* Spröde, glasglänzende, vollkommen durchsichtige, farblose, wohlausgebildete, geschobene vierseitige Prismen, mit ungleicher, gegen die Seitenflächen schräg eingesetzter Zuschärfung; sie sind geruchlos, ohne hervorstechenden Geschmack, luftbeständig in trockner, zerflieſslich in feuchter Luft, in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich, aus einer gesättigten heiſsen Auflösung in Alkohol durch Abkühlen kristallisirbar, in Aether unlöslich. Aus der alkoholischen Auflösung wird durch Aether Alkargen niedergeschlagen.

Das Alkargen besitzt eine schwach saure Reaction, verbindet sich mit den Alkalien zu gummiartigen, nicht in regelmäſsigen Formen zu erhaltenden Verbindungen, löst Eisenoxidhydrat und Kupferoxidhydrat in der Wärme. Die Auflösungen werden beim Abdampfen wieder zersetzt, indem sich die Oxide davon trennen. Löslich in Schwefelsäurehydrat und daraus ohne Aenderung kristallisirbar, unzersetzbar durch wasserfreie Schwefelsäure. Durch Salpetersäure und Königswasser nur schwierig oxidirbar.

Das Alkargen schmilzt bei 200° unter theilweiser Zersetzung, und erstarrt in einer niederern Temperatur (90°) zu einer kristallinisch strahligen Masse; bei 230° bräunt es sich, stöſst nach Alkarsin riechende Dämpfe aus und setzt Arsen und arsenige Säure ab.

Durch Behandlung mit Zinnchlorür, phosphorige und phosphatige Säure verwandelt es sich in Alkarsin unter Verlust von Wasser und Sauerstoff; durch Schwefelwasserstoff wird aus der wässerigen Lösung kein Schwefelarsen gefällt; sie trübt sich weiſslich, es setzen sich beim Erwärmen

ölartige Tropfen von Sulfarsin von starkem durchdringendem Lauchgeruch ab. Das Alkargen besitzt keine giftige Wirkung auf den Organismus.

| | | berechnet | gefunden | | | berechnet | gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_4$ | = 305,6 | 17,84 | | $C_4$ | = 305,6 | 16,67 | 16,97 | |
| $H_{14}$ | = 87,3 | 5,09 | | $H_{14}$ | = 87,3 | 4,76 | 4,88 | |
| $O_4$ | = 400,0 | 23,36 | | $O_5$ | = 500,0 | 27,28 | 27,43 | |
| $As_2$ | = 920,0 | 53,71 | | $As_2$ | = 920 | 51,29 | 50,72 | |
| | 1712,9 | 100,00 | | | 1832,9 | 100,00 | 100,00 | |

*Cyanargen.* Durch Destillation des Alkarsins mit Quecksilbercyanid erhält man eine sehr schön kristallisirende, der Osmiumsäure gleichende Verbindung, von welcher *Bunsen* vermuthet, dafs sie dem Alkargen analog zusammengesetzt sey. Der Geruch derselben ist höchst betäubend, Ohnmacht erregend; durch Zinnchlorür wird dieser Körper in Alkarsin und Cyanwasserstoffsäure zerlegt

## *Constitution der beschriebenen Arsenverbindungen.*

Wenn der Beweis geführt ist, dafs das Alkarsin in der That in die Acetylreihe gehört und nicht ein Zersetzungsprodukt des Acetons mit arseniger Säure ist, so nehmen die beschriebenen Verbindungen folgende Form an:

Alkarsin $AcO + As_2H_6$
Chlorarsin $AcCl_2 + As_2H_6$
Sulfarsin $AcS + As_2H_6$
Alkargen $AcO_3 + As_2H_6 +$ aq.

*Berzelius* hält die Existenz von Arsenwasserstoff in diesen Verbindungen nicht für wahrscheinlich, er betrachtet das Alkarsin als das Oxid eines zusammengesetzten Radikals, *Kakodyl* (von κακος und ὀδης), wonach $C_4H_{12}As_2$ = Kakodyl
$C_4H_{12}As_2 + O$ Oxid (Alkarsin)
$C_4H_{12}As_2 + O_3 +$ aq (Alkargen)
Nach *Bunsen* steht es in gewisser Beziehung zu dem Alkohol, wenn das Alkarsin als das Hydrat einer aus $C_4H_{10}As_2$ zusammengesetzten Verbindung angesehen wird. Nach der Formel $2C_6H_{18}As_2 + As_2O_3$ würde es in die Reihe der Acetonverbindungen gehören. Die Beschreibung dieser so merkwürdigen Arsenverbindungen ist aus Dr. *Bunsens* Abhandlungen und Privatmittheilungen entnommen.

## *Constitution des Aethers und seiner Verbindungen.*

Der Aether und das Ammoniak haben in ihren Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit, welche von *Dumas* und *Boullay* zuerst hervorgehoben wurde und die Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze, welche in Frankreich allgemein ist, wonach nämlich diese Verbindungen Wasser und Ammoniak als solches enthalten, war die Ursache, dafs man den Aether als das erste Hydrat des ölbildenden Gases (Hydracetylgas), den Alkohol als das zweite Hydrat etc. ansah. In Deutschland und andern Ländern betrachtete man im Gegentheil das zur Constitution gehörende Wasser in den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen als einen integrirenden Bestandtheil der Basis, man nahm an, dafs dieses Wasser mit dem Ammoniak Ammoniumoxid $N_2H_8O$, bilde, und diese Ansicht ebnete gewissermafsen einer andern den Weg, wonach die Existenz organischer Oxide, welche die Fähigkeit besitzen, Säuren zu neutralisiren, als ein nothwendiger Gegensatz zu den organischen Säuren höchst wahrscheinlich erschien, die man längst schon als Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radikale zu betrachten geneigt war. Der Aether wurde in diesen Ländern als ein organisches Oxid angesehen, und diese Verschiedenheit der Ansichten erregte einen zehnjährigen Streit, als dessen unmittelbare Folge man die Entdeckung einer grofsen Anzahl von Verbindungen betrachten kann, welche die Wissenschaft mit zahllosen wichtigen Beobachtungen bereicherten. Kein

Gebiet der organischen Chemie ist so gründlich und umfassend studirt worden, wie das der Aetherverbindungen, und jetzt, wo die Existenz organischer Oxide nicht mehr geleugnet wird, hörte damit die Aufrechthaltung der entgegengesetzten Meinung auf, ohne dafs man die Frage selbst als durch das Experiment entschieden betrachten kann. Vergleicht man nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft die Ammoniakverbindungen mit den Aetherverbindungen, so bemerkt man leicht, dafs die sich entgegenstehenden Ansichten im Grunde die nämlichen waren, man bekämpfte sich gegenseitig, weil man über die Interpretation der Erscheinungen nicht einig war. Die Aether- und Ammoniakverbindungen nehmen nämlich einerlei Form an, wenn das Amid als das unveränderliche Radikal der Ammoniakverbindungen und das Acetyl als der Ausgangspunkt der Aetherverbindungen angesehen wird. Die Verbindungen beider trennen sich nur insofern von einander, als man dem Acetyl die Fähigkeit zuschreiben mufs, Säuren zu bilden, eine Fähigkeit, welche das Amid nicht besitzt. Bezeichnet man mit Ad die Verbindung $N_2H_4$ = Amid und mit Ac die Verbindung $C_4H_6$ = Acetyl, so haben wir:

| *Acetylverbindungen.* | *Amidverbindungen.* |
|---|---|
| $Ac = C_4H_6$ = Acetyl. | $Ad = N_2H_4$ = Amid. |
| $AcH_2$ = Oelbildendes Gas. | $AdH_2$ = Ammoniak. |
| $AcH_4$ = Aethyl. | $AdH_4$ = Ammonium. |
| $AcH_4O$ = Aether. | $AdH_4O$ = Ammoniumoxid. |
| $AcH_4Cl_2$ = Aethylchlorür. | $AdH_4Cl_2$ = Salmiak. |
| $AcH_4Br_2$ = Aethylbromür. | $AdH_4, Br_2$ = Ammoniumbromür. |
| $AcH_4I_2$ = Aethyljodür. | $AdH_4, I_2$ = Ammoniumiodür. |
| $AcH_4O$ + 1 At. Säure = Aethyloxidsalze. | $AdH_4O$ + 1 At. Säure = Ammoniumoxidsalze. |
| $AcH_4O + H_2O$ = Alkohol. | $AdH_4O + H_2O$ = Verbindung in dem schwefelsauren Ammoniak. |
| $AcH_4S + H_2S$ = Mercaptan. | $AdH_4S + H_2S$ = Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium. |
| $AcH_4O + CS_2$ = Xanthogensäure. | $AdH_4S + CS_2$ = Kohlenschwefelwasserstoffsaures Ammoniak. |
| $AcPt + PtCl_4$ = *Zeise's* Platinverbindung (Säure). | $AdHg + HgCl_2$ = Weifser Präcipitat. |
| $Ac, 2PtCl_2 + Cl_2K$ = — — mit Chlorkalium. | $AdPtCl_2 + AdH_4O$ = *Gros's* Platinbase. |
| $Ac, 2PtCl_2 + AdH_4Cl_2$ = — — mit Salmiak. | $AdPtCl_2 + AdH_4Cl_2$ = Salzsaure Verbindung. |
| $AcH_2$ = Oelbildendes Gas. | |
| $AcH_2 + 2SO_3$ = Isäthionsäure. | $AdH_2 + SO_3$ = *Rose's* wasserfreies schwefels. Ammoniak. |
| $AcO$ = Acetyloxid. | |
| $AcCl_2$ = Acetylchlorür. | |
| $AcBr_2$ = Acetylbromür. | |
| $AcO + H_2O$ = Aldehyd. | |
| $AcCl_2 + H_2Cl_2$ = Oel des ölbildenden Gases. | |
| $AcBr_2 + H_2Br_2$ = Bromverbindung. | |
| $AcCl_2 + Cl_2Pt_2$ = *Zeise's* Platinverbindung. | |
| Ac + CO . . . . ? *) | Ad + CO = Carbamid. |

*) Ac, CO = Gewürznelkenkampfer (*Dumas*)? Santonin? ($C_5H_6O$) (*Ettling*), Ac, 2CO = Mannit = $C_6H_6O_2$ + 4aq. Caffein, Asparagin und viele andere Materien lassen sich ebenfalls in die Acetylreihe bringen, obwohl mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit.

$Ac + Bz$ = Zimmtöl (*Dumas*).
$AcBz + N_2O_5 + aq$ = salpetersaures Zimmtöl.
$AcH_4, O + 2C_2O_3$ = Saures oxalsaures Aethyloxid.
$AcH_4, Ad + 2C_2O_3$ = Oxamethan (*Dumas*).
$Ac, O + O$ = Aldehydsäure.
$AcO + O_2$ = Essigsäure.

$AcO + Cl_4$
$AcO + Cl_2, S$
$AcO + S_2$
} Von *Malaguti*, durch Behandlung des Aethers mit Chlor und des neuen Produkts mit Schwefelwasserstoff, entdeckte Verbindungen.

$2Ad + 2CO$ = Harnstoff.
$Ad + 2CO$ = Oxamid.
$Ad + Bz$ = Benzamid.
$AdBz + C_4H_2O_5 + aq$ = Hippursäure.

*Produkte der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor.*

$C_4H_6O + H_2O$ = Aldehyd.
$C_4Cl_6O + H_2O$ = Chloral.
$C_4H_6O_3 + H_2O$ = Essigsäure.
$C_4Cl_6O_3 + H_2O$ = Chloressigsäure (*Dumas.*)
$C_4H_6, H_2$ = Oelbildendes Gas.
$C_4Cl_6, Cl_2$ = Kohlenstoffchlorür.
$C_4Cl_6, Cl_6$ = Kohlenstoffchlorid, entsprechend der wasserfreien Essigsäure.
$C_4Cl_6 + BzCl_2$ = Chlorocinnose (*Dumas*).

*Substitutionen des Wasserstoffs in den Amidverbindungen.*

$N_2H_4$ = Amid.
$N_2O_2$ = Stickstoffoxid.
$N_2C_2$ = Cyan.
$N_2S_2, S$ = Schwefelstickstoff (*Soubeiran*).
etc. etc.

Die obigen Formeln bedürfen keiner Erläuterung, sie sind entwickelt worden, um die ausserordentliche Aehnlichkeit der Ammoniak- und Aetherverbindungen zu zeigen, und die Ursache anzudeuten, warum das ölbildende Gas als das erste Glied der Aetherverbindungen von vielen Chemikern betrachtet wurde. Beide früher entgegenstehende Theorien haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkte einerlei Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrheit der einen oder andern Ansicht ist damit von selbst erledigt. Die Aufsuchung des Acetyls in bekannten Verbindungen möchte die Reihe derselben um viele vermehren.

*Kane* und *Malaguti*, von der Ansicht ausgehend, dafs der Aether eine Verbindung sey von 4 At. Wasserstoff mit 1 At. Acetyloxid, gelangen zu ähnlichen Verbindungsreihen. Es ist ersichtlich, dafs diese Theorien auf einen und denselben Ursprung zurückgeführt werden können.

---

In dem Folgenden werden die Zuckerarten und ihre Zersetzungsprodukte als Anhang zu den Aethylverbindungen abgehandelt, vorzüglich deshalb, weil der Alkohol und mit demselben alle Aethylverbindungen daraus entspringen, und weil die Ungewifsheit über ihre wahre Constitution jede Anordnung nach systematischen Principien im Augenblick noch unzulässig macht.

## Zucker.

Wenn man diejenigen Materien mit *Zucker* bezeichnet, welche der geistigen Gährung fähig sind, d. h. in einer eigenthümlichen Zersetzungsweise in Weingeist und Kohlensäure zerfallen, so gehören hierher der *Rohrzucker*, *Traubenzucker* (Stärkezucker, Honigzucker, Harnzucker), *unkristallisirbarer Zucker* oder *Schleimzucker*, *Milchzucker*, und eine von *Wiggers* in dem Mutterkorn aufgefundene Zuckerart, *Schwammzucker*.

### *Rohrzucker.*

Formel: $C_{12}H_{18}O_9 + 2aq.$

*Vorkommen:* In dem Saft des *Zuckerrohrs*, des *Ahorns*, vieler *Rübenarten*, von *Juglans alba*, in den Bataten, der Althäwurzel, in den Nectarien vieler Blüthen, in den Knollen von Lathyrus tuberosus etc. etc.

§. 144. *Darstellung:* Durch Kristallisation aus Pflanzensäften, nach vorangegangener Reinigung und Klärung derselben durch Behandlung mit Kalkmilch, Blut, Milch etc. Die durch schnelle Erkaltung in Zuckerhutformen erhaltenen feinen, gewaschenen, nach dem Trocknen zusammengebackenen Kristalle liefern den *weifsen* oder *Meliszucker*. Durch langsame Kristallisation ausgebildete grofse Kristalle heifsen *Candiszucker*.

*Eigenschaften:* Farblose, im unreinen Zustande gelbe oder braune, durchsichtige, harte, leicht spaltbare, geschobene, vierseitige und unregelmäfsig sechsseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, von 1,6065 spec. Gewicht, leicht pulverisirbar, beim Reiben im Dunkeln leuchtend, in trockner Luft unveränderlich, beim Erhitzen auf 180° (*Peligot*) (142° *Proust*) zu einer klebrigen, farblosen Flüssigkeit schmelzend, welche nach raschem Erkalten zu einer durchsichtigen, amorphen Masse erstarrt (*Gerstenzucker*), die nach langem Aufbewahren undurchsichtig wird (abstirbt), und beim Zerschlagen alsdann die gewöhnlichen Spaltungsflächen der Zuckerkristalle zeigt. Bei 210—220° verwandelt sich der Zucker unter Verlust von 3 Atomen Wasser in *Caramel*, in höherer Temperatur erhält man brennbare mit kohlensaurem Gas gemischte Gasarten, brenzliches Oel, Essigsäure, unter Rücklassung von ¼ Kohle (*Cruishank*).

Der Rohrzucker löst sich in ⅓ kaltem, in heifsem Wasser in allen Verhältnissen; eine bei 110° gesättigte Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen, festen, aus kleinen aneinanderhängenden Kristallen gebildeten Masse; eine kalte, gesättigte Auflösung besitzt eine dickflüssige, zähe Beschaffenheit (Zuckersyrup), wird sie längere Zeit hindurch bei einer ihrem Siedpunkte nahen Temperatur erhalten, so verliert der Zucker seine Fähigkeit zu kristallisiren. Beim Sieden von concentrirtem Zuckersyrup zerplatzen die Dampfblasen der dickflüssigen Beschaffenheit der Flüssigkeit wegen mit einem bemerkbaren Geräusch (*bouillonement sêche*). Zu-

satz von $^{1}/_{20}$ Klee-, Citronen- oder Aepfel-Säure macht den siedenden Zuckersyrup augenblicklich dünnflüssig, er verliert dadurch seine Kristallisationsfähigkeit, ohne dafs sie ihm durch Behandlung mit Alkalien wiedergegeben werden kann, er bleibt übrigens gährungsfähig. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (*Kirchhof, Pelouze*), mit Weinsäure (*Guibourt*) geht er in Traubenzucker über.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe; wird die überschüssige Säure mit Kreide entfernt, so bleibt eine Verbindung von Schwefelsäure zurück, welche beim Abdampfen sich schwärzt unter Entwickelung von schwefliger Säure (*Braconnot*); es entsteht hierbei *Zuckerschwefelsäure* (*Peligot*) und eine braune Materie von sauren Eigenschaften. Benetzt man Meliszucker mit concentrirter Schwefelsäure, so bemerkt man nach einiger Zeit eine sehr heftige Erhitzung, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ameisensäure. Der Zucker verwandelt sich in einen weichen Brei von kohlschwarzer Farbe, welcher mit Wasser ausgewaschen ein schwarzes kohliges Pulver hinterläfst. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt bildet sich durch Absorbtion von Sauerstoff Ameisensäure, und es schlägt sich eine braune im Wasser unlösliche Materie nieder, welche *Malaguti* für identisch mit dem durch Verwesung des Holzes entstehenden braunen Körper hält, dem man den Namen *Humus* oder *Humussäure* gegeben hat.

Salzsäure löst den Zucker leicht auf, beim Erwärmen entsteht ein dicker, schwarzer, harzähnlicher Brei. Durch Salpetersäure verwandelt er sich in Zuckersäure, Kleesäure und Kohlensäure. 100 Th. Zucker liefern nach *Cruishank* 54, nach *Thenard* über 67 Th. Kleesäure.

Wird Arsensäure zu Zuckersyrup gesetzt, so färbt sich das Gemenge nach einigen Stunden rosen- später purpurroth, zuletzt braun, man bemerkt den Geruch nach Essigsäure; Säuren und Alkalien verändern die Farbe nicht; fällt man alle Arsensäure durch Schwefelwasserstoff heraus, so bleibt eine blafsgelbe Flüssigkeit von süfsem Geschmack, welche durch essigsaures Bleioxid nicht gefällt wird (*Elsner*).

Der Rohrzucker löst kohlensaures Kupferoxid und Grünspan zu Flüssigkeiten von grüner Farbe auf, aus denen Alkalien das Metalloxid nicht fällen. Kupferoxid- und Eisenoxidsalze verlieren nach Beimischung von Zucker ihre Fällbarkeit durch Alkalien (*H. Rose*). Kupferoxidhydrat löst sich nicht in reinem Zuckerwasser, wohl aber bei Zusatz eines löslichen Alkali's (*Peligot*) mit violetter Farbe. Beim Erhitzen aller dieser Auflösungen schlägt sich metallisches Kupfer oder Kupferoxidulhydrat, letzteres rein oder mit einer braunen in Ammoniak löslichen Materie verbunden, nieder, und in der rückständigen Flüssigkeit ist Ameisensäure enthalten (*Wöhler*). Beim Erhitzen einer Auflösung von Rohrzucker mit salpetersaurem Silberoxid schlägt sich ein schwarzes Pulver nieder; Quecksilber- und Kupferchlorid werden davon zu Chlorür reducirt, aus Goldchlorid wird unter denselben Umständen ein rothes Pulver gefällt.

Leitet man Chlorgas durch eine siedende Zuckerauflösung, so tritt Zersetzung ein, es entsteht Salzsäure und eine andere nicht kristallisirbare Säure (*Simonin*), Aepfelsäure? (*Chenevix*). (Diese Zersetzung ist sehr unvollständig *J. L.*) Zuckerpulver absorbirt langsam feuchtes Chlorgas und verwandelt sich in eine braune, salzsäurehaltende, zerfliefsliche Materie unter Entwickelung von Kohlensäure (*Priestley, Bouillon Lagrange, Vogel*). Trocknes Chlorgas über trocknen Zucker geleitet verändert ihn nicht (*J. L.*)

Der Zucker dient in der Haushaltung zur Conservation von vegetabilischen und animalischen Stoffen, deren Selbstzersetzung er verhindert; in der Pharmacie zur Bereitung von Syrupen, Latwergen etc. Mit andern Speisen genossen ist der Zucker nährend, für sich allein vermag er, bei der Abwesenheit alles Stickstoffgehalts, das Leben nicht zu unterhalten (*Magendie*).

*Biot* hat gefunden, dafs ein Strahl polarisirten Lichtes, wenn er durch eine Zuckerauflösung geht, in der Polarisationsebene eine Aufeinanderfolge von Regenbogenfarben zeigt, wenn man sie nach Rechts in einer kreisförmigen Drehung erhält.

Der Rohrzucker bildet mit Alkalien, Bleioxid und Kochsalz salzartige Verbindungen.

Der Rohrzucker löst sich sehr wenig in kaltem, in 80 Th. siedendem Alkohol, in 4 Th. Weingeist von 0,830 spec. Gew. Die Auflösung wird durch Aether gefällt.

### *Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen.*

*Saccharate.* Die Eigenschaft des Zuckers, sich mit Alkalien und Metalloxiden zu verbinden, namentlich seine Fähigkeit, in seiner Lösung eine bei weitem gröfsere Menge Kalk aufzunehmen, als wie reines Wasser, so wie die Eigenschaften seiner Verbindungen, sind längst bekannt gewesen. Die Zusammensetzung seiner basischen Verbindung mit Bleioxid wurde durch *Berzelius* und *Peligot*, von letzterem die seiner Baryt- und Kalkverbindung, ausgemittelt. In diesen Verbindungen tritt an die Stelle des einen Atoms Wasser, welches der Zucker enthält, 1 At. der alkalischen Basis; die unlösliche basische Bleiverbindung enthält 2 At. Bleioxid.

$C_{12}\,H_{18}\,O_9 + 2aq$ kristallisirter Rohrzucker.

$C_{12}\,H_{18}\,O_9 + \left.\begin{matrix}BaO\\aq\end{matrix}\right\}$ Zuckerbaryt.

$C_{12}\,H_{18}\,O_9 + \left.\begin{matrix}CaO\\aq\end{matrix}\right\}$ Zuckerkalk.

$C_{12}\,H_{18}\,O_9 + 2PbO$ Zuckerbleioxid.

$2C_{12}\,H_{18}\,O_9 + \left.\begin{matrix}3aq\\NaCl_2\end{matrix}\right\}$ Zuckerkochsalz.

Die Verbindungen des Zuckers mit den Alkalien lösen viele schwere Metalloxide wahrscheinlich zu Doppelverbindungen auf, von denen es bis jetzt nicht gelungen ist, sie in kristallinischem Zustande zu erhalten. Die alkalischen Salze in Auflösung ziehen an der Luft mit grofser Schnelligkeit Kohlensäure an, wodurch der Zucker in Freiheit gesetzt wird und sein süfser Geschmack wieder hervortritt. Bei Ueberschufs von Alkali scheinen diese Auflösungen sich bei langem Aufbewahren zu zerlegen. *Braconnot* beobachtete, dafs eine Auflösung von Zuckerkalk nach vier Jahren, in einem nicht hermetisch geschlossenen Gefäfse aufbewahrt, einen weifsen Niederschlag absetzte, der aus kohlensaurem, kleesaurem Kalk und einem andern Kalksalze bestand, dessen Säure nicht kristallisirbar ist, von sehr saurem Geschmack, welche Bleisalze in weifsen, in freien Säuren löslichen Flocken niederchlägt. Kalkwasser wird ebenfalls von dieser Säure gefällt, der Niederschlag verschwindet bei Zusatz von Ueberschufs an Säure. *Braconnot* hält diese Säure für Aepfelsäure, was nicht sehr wahrscheinlich ist. Die Flüssigkeit, aus der sich die genannten Kalksalze abgesetzt hatten, enthielt unkristallisirbaren Zucker, sodann eine andere Materie, die in Verbindung mit Kalk beim Zusatz von Alkohol als schleimige Masse gefällt wird. Zusatz von Schwefelsäure fällte daraus Gyps unter Entwickelung von Essigsäure. Beim Kochen des Zuckers in Kalilauge färbt sich die Auflösung gelb und braun, er scheint in Traubenzucker überzugehen, aus welchem das Kali durch Entziehung und Ersetzung von Wasser durch diese Base, eine eigenthümliche Säure bildet, die von *Peligot Kalizuckersäure* genannt wurde.

Der Zuckerstaub absorbirt 4,93 p. c. trocknes Ammoniakgas und verwandelt sich in eine dichte, biegsame, oberflächlich kristallinisch glänzende Masse, welche nach Ammoniak riecht. (*Berzelius.*)

Indig mit Zucker und Alkalien in Berührung löst sich darin zu farblosem Indig auf, während ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht (*Wöhler*).

*Zuckerkalk.* Bei Digestion einer Zuckerauflösung mit Kalkhydrat in der Wärme erhält man eine bitterlich alkalisch schmeckende Flüssigkeit,

welche auf 100 Zucker 50 (*Daniell*), 56 Th. (*Osann*) Kalk enthält. Beim Erhitzen zum Sieden trübt sie sich und gerinnt zu einem gallertartigen Kleister, welcher beim Erkalten wieder flüssig wird (*Lausonne*, *Lowitz*, *Osann*). Der Niederschlag ist neutraler Zuckerkalk ($C_{12}H_{18}O_9 + \left.\begin{matrix}CaO\\aq\end{matrix}\right\}$ *Peligot*), enthält 14 p. c. Kalk, und kann durch siedendes Wasser, in welchem er unlöslich ist, ausgewaschen werden. Man erhält dieselbe Verbindung durch Fällung der, freien Zucker enthaltenden, Auflösung mit Alkohol. Die Auflösung des Zuckerkalks giebt abgedampft eine gelbe Masse von muscheligem Bruch; der Luft ausgesetzt bilden sich darin regelmäfsige spitze Rhomboeder von wasserhaltigem kohlensaurem Kalk (*Pelouze*).

*Zuckerbaryt*. Beim Mischen einer Auflösung von 1 Th. Baryt in 3 Th. siedendem Wasser mit einem aus 2 Th. Zucker und 4 Th. Wasser bereiteten Zuckersyrup erstarrt die Mischung nach einigen Augenblicken zu einem kristallinischen Brei, dessen Consistenz sich noch vermehrt, wenn er an einem warmen Orte stehen gelassen wird. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser, wobei Zutritt von Kohlensäure zu vermeiden ist, erhält man die Verbindung nach dem Trocknen in Gestalt von kleinen, glänzenden, blätterigen, weichen Kristallen von dem Ansehen der Boraxsäure; die Auflösung desselben im Wasser reagirt und schmeckt alkalisch; Kohlensäure und alle andere Säuren, indem sie die Basis neutralisiren, stellen den süfsen Geschmack des Zuckers wieder her. *Peligot*, indem er bei der Analyse die nach der Verbrennung bei dem Baryt rückbleibende Kohlensäure ($^1/_{12}$ der ganzen Quantität) nicht in Rechnung zog, gab die Formel $C_{12}H_{18}O_9 + \left.\begin{matrix}BaO\\2H_2O\end{matrix}\right\}$ für seine Zusammensetzung an; hiernach sollte die Verbindung 30,7 Baryt und 29,5 Kohlenstoff enthalten, die corrigirte Analyse giebt 31,6 Baryt und 30,58 Kohlenstoff, woraus die Formel $C_{12}H_{18}O_9 + \left.\begin{matrix}BaO\\aq\end{matrix}\right\}$ sich ergiebt.

*Zuckerbleioxid, basisches*. Bleioxid löst sich in kochendem Zuckerwasser auf, aus der Auflösung bildet sich bald ein weifser Niederschlag, der mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet die Verbindung rein darstellt. Die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt hat, enthält eine andere lösliche Verbindung des Zuckers mit Bleioxid. Eine Auflösung von Zucker und essigsaurem Bleioxid, mit überschüssigem Ammoniak gemischt, läfst, an einem warmen Orte in einem verschlossenen Gefäfse stehend, dieselbe Verbindung im kristallinischen Zustande fallen. Im luftleeren Raume getrocknet enthält die Verbindung 58,26 p. c. Bleioxid (nach *Berzelius* 0,39 p. c. mehr als die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + 2PbO$ verlangt); bei 160 — 170° verliert diese Verbindung 1 At. Wasser. Nach *Peligot* und *Berzelius* ist seine Formel alsdann $C_{12}H_{18}O_9 + 2PbO$, aber nach dem Letzteren enthält diese Verbindung keinen Zucker mehr, sondern Caramel. *Peligot* hat aber durch wiederholte Untersuchungen bewiesen, dafs die Bleioxidverbindung schon bei 100° getrocknet die von ihm angegebene Zusammensetzung besitzt, und dafs man selbst aus der bei 170° getrockneten Materie kristallisirten Zucker darstellen kann.

## *Verbindung des Zuckers mit Salzen.*

Eine Auflösung von 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Zucker setzt bei langsamem Abdampfen in trockner Luft zuerst Kristalle von Candiszucker ab, zuletzt erhält man aus der Mutterlauge wohlausgebildete Kristalle der Kochsalzverbindung; sie besitzen einen süfssalzigen Geschmack und sind zerfliefslich in feuchter Luft. *Peligot*.

## *Traubenzucker.*

Der süfse Geschmack der Weintrauben und der meisten Früchte, des Honigs etc. gehört dieser Zuckerart an; der Traubenzucker entsteht als

Transformationsprodukt aus dem Rohrzucker, der Stärke (*Lowitz*) und der Holzfaser (*Braconnot*), dem Milchzucker (*Vogel*) bei Behandlung derselben mit Säuren, aus der Stärke in der von selbst erfolgenden Zersetzung des Stärkekleisters (*Saussure*) bei Einwirkung des Weizenklebers (*Kirchhof*), des Malzes auf Stärke. Als Produkt einer Desorganisation in dem Harn der an Diabetes mellitus Leidenden.

*Darstellung:* 1) Aus *Weintrauben*. Der ausgeprefste Saft von reifen Weintrauben wird mit Kreide neutralisirt, durch Eiweifs geklärt und zur Kristallisation abgedampft.

2) Aus *Rosinen* und *Honig*. Man zieht aus den zerriebenen Rosinen oder dem Honig durch kalte Behandlung mit starkem Weingeist den leichter darin löslichen Schleimzucker aus, prefst stark aus, löst ihn in Wasser, behandelt die Lösung mit Kreide, klärt mit Eiweifs und kristallisirt. Der Honig scheint den Traubenzucker in einem eigenthümlichen Zustande zu enthalten; in den Bienenzellen selbst an einem trocknen Orte aufbewahrt bleibt er halbflüssig, durchsichtig und fadenziehend; wird er durch Schmelzung mit etwas Wasser von dem Wachse getrennt, so gerinnt die verdünnte Flüssigkeit nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse, deren feste Theile Traubenzucker sind.

3) Aus dem *Harn der Harnruhrkranken*. Man dampft ihn zur Kristallisation ab, wäscht ihn auf einem Filter mit kaltem Weingeist, löst den farblosen Rückstand in Wasser und kristallisirt aufs neue.

4) Aus *Milchzucker*. 100 Theile Milchzucker, 400 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäure werden 3 bis 4 Stunden lang in einer der Siedhitze nahen Temperatur erhalten, die Schwefelsäure wird durch kohlensauren Baryt oder Kalk hinweggenommen, die klare Flüssigkeit zum Syrup abgedampft, wo sie nach einigen Tagen kristallisirt.

5) Aus *Stärke*. a) durch *Schwefelsäure*. Kleberfreie Stärke (am besten Kartoffelstärke) wird mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ Schwefelsäurehydrat und 4 Wasser 6 bis 36 Stunden lang gekocht unter Erneuerung des verdampften Wassers; unter erhöhtem Druck (wodurch die Temperatur der Flüssigkeit steigt) geht die Verwandlung schneller vor sich und der Zusatz der Schwefelsäure kann vermindert werden. Läfst man die mit Wasser zum dünnen Brei angerührte Stärke in die kochende verdünnte Schwefelsäure fliefsen, so verliert sie sehr schnell die kleisterartige Beschaffenheit, die sie anfänglich annimmt, und bei grofsen Massen reicht die Verhinderung der Abkühlung hin, um nach 10 bis 12 Stunden ruhigen Stehens die Vewandlung der Stärke in Traubenzucker zu bewirken. b) Durch *Malz*. Ein Auszug von gekeimtem Getreide (Malz) zu Stärkekleister gebracht, benimmt ihm nach einigen Augenblicken seine dickflüssige gallertartige Beschaffenheit, bei hinreichendem Malz geht die Verwandlung in Zucker vor sich, wenn man das Gemisch mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 70 bis 75° erhält; auf 6 Th. gekeimte Gerste erhält man im Durchschnitt 25 Th. Traubenzucker. Die Verwandlung der Stärke im Traubenzucker ist als vollendet zu betrachten, wenn die Flüssigkeit durch Iod keine Farbe mehr annimmt und durch essigsaures Bleioxid oder Alkohol nicht mehr gefällt wird.

6) Aus *Holzfaser*. Zu 12 Th. Leinwand oder Papier mischt man in kleinen Portionen 17 Th. Schwefelsäurehydrat (*Braconnot*) (oder besser 5 Th. Schwefelsäure und 1 Wasser (*Vogel*) aufs innigste, wobei sorgfältig Erhitzung zu vermeiden ist, überläfst die zähe klebrige Masse 24 Stunden sich selbst, löst sie sodann in vielem Wasser, kocht 10 Stunden lang, neutralisirt durch Kreide, filtrirt, dampft zum Syrup ein und läfst kristallisiren.

100 Th. Stärke liefern 104 bis 106 Th. (*Brunner*), 110 (*Saussure*) 100 Th. Leinwand 114 (*Braconnot*), 115,70 (*Guerin*) kristallisirten Traubenzucker. Der Rechnung nach sollten 100 Stärkmehl durch Aufnahme von 4 At. Wasser geben 122,03 kristallisirten Traubenzucker.

*Bildung* aus *Stärkmehl*. Aus der Vergleichung der Zusammensetzung der Holzfaser, der Stärke, des Milchzuckers und des Rohrzuckers mit der des Traubenzuckers ergiebt sich, dafs sie von dem letzteren nur durch

einen Mindergehalt an Wasser oder seinen Bestandtheilen verschieden sind. Addirt man zu den Elementen der Holzfaser die Elemente von 6 Atomen, zu denen der Stärke die Elemente von 4 At., zu der Formel des kristallinischen Milchzuckers die Elemente von 2, zu der des Rohrzuckers die Elemente von 3 Atomen Wasser, so erhält man die Formel des kristallisirten Traubenzuckers. Auf welche Weise die Verwandlung der Stärke durch Malz in Traubenzucker vor sich geht, ist unbekannt. Was die Verwandlung der Stärke und des Holzes in Zucker durch Schwefelsäure betrifft, so scheint sie der Bildung des Alkohols aus saurem schwefelsaurem Aethyloxid ähnlich zu seyn. Stärke bildet mit Schwefelsäure nach *Saussure* eine kristallinische, nach *Guerin* eine gummiartige neutrale Verbindung, die sich beim Kochen der Auflösung zerlegt in Traubenzucker und freie Schwefelsäure; auf eine ähnliche Art verhält sich die Holzfaser zu derselben Säure; vor dem Uebergang in Zucker verwandelt sich die Stärke in einen gummiartigen Körper, welcher von Iod nicht blau sondern weinroth gefärbt wird. Der aus Stärke bereitete Traubenzucker enthält wechselnde Mengen *Mannit*. (*Fremy*.) Die Bildung des Traubenzuckers in der zuckerigen Harnruhr scheint, allen Beobachtungen zufolge, in einer gewissen Beziehung zu den stärkmehlhaltigen Nahrungsmitteln, dem Brot etc. zu stehen, da aber Gallerte (thierischer Leim) mit Schwefelsäure nach den Versuchen von *Gerhardt* ebenfalls gährungsfähigen Zucker liefert, so ist es denkbar, dafs auch Theile des Organismus an dieser Verwandlung mitwirken und ebenfalls in Zucker übergehen.

*Eigenschaften:* Aus einer weingeistigen Auflösung kristallisirt der Traubenzucker in farblosen quadratischen harten Tafeln oder Würfeln (*Saussure*), eine concentrirte wässerige Lösung gerinnt zu einem festen Brei, welcher aus feinen Körnern besteht. Aus grofsen Quantitäten nicht zu concentrirten Syrups setzen sich zuweilen grofse, halbkugelförmige, harte Kristallmassen ab, welche aus feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen von 1,3861 spec. Gewicht. (*Guerin*.) Der Traubenzucker löst sich weniger leicht und schnell im Wasser und sein Geschmack ist in Auflösung süfser als in Substanz, es bedarf $2\frac{1}{2}$ Traubenzucker, um einem gleichen Volumen Wasser die Süfsigkeit zu geben, die es von 1 Th. Rohrzucker erhält; bei 100° verliert er, indem er schmilzt, 2 At. Wasser (9 p. c.), über 140° erhitzt wird er in Caramel verwandelt. Der mit Malz aus Stärke bereitete Zucker wird bei 65° weich, bei 70° teigig, bei 90 bis 100° syrupartig und verliert 9,8 p. c. Wasser (*Guerin*). Der Traubenzucker löst sich in $1\frac{1}{2}$ kaltem, in jedem Verhältnifs in kochendem Wasser zu einem Syrup auf, welcher nie die Consistenz des Rohrzuckersyrups annimmt; er löst sich schwierig in kaltem, bei 25° C. in 8 Th. Weingeist von 85 p. c. und in 20 Th. Alkohol; aus der heifsen Auflösung setzt sich beim Erkalten der Zucker grofsentheils ab in körnigen Kristallen, welche Alkohol in chemischer Verbindung enthalten. Sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien unterscheidet ihn wesentlich von dem Rohrzucker. Während der letztere durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt und durch Erwärmen mit etwas verdünnter Säure in eine braune unlösliche Materie verwandelt wird, löst sich der Traubenzucker in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher oder bräunlicher Farbe auf, und bildet damit eine Verbindung, welche von Barytsalzen nicht gefällt wird (*Zuckerschwefelsäure*.) Alkalien hingegen, welche in verdünnten Auflösungen die Farbe einer Rohrzuckerauflösung selbst beim Sieden nur nach und nach ändern, bewirken beim Erhitzen mit Traubenzucker augenblicklich die Entstehung einer braunen oder braunschwarzen Materie, in die sich bei Anwendung von Kalihydrat die ganze Quantität des Traubenzuckers verwandelt.

Verbindungen mit Baryt, Kalk und Bleioxid lassen sich mit Traubenzucker nur schwierig hervorbringen, mit Kochsalz geht er hingegen leichter, wie der Rohrzucker, eine kristallinische Verbindung ein.

### *Verbindungen des Traubenzuckers.*

Der Traubenzucker verbindet sich mit Kochsalz zu einer in schönen, regelmäfsigen, sechsseitigen Doppelpyramiden anschiefsenden Verbindung, der einzigen von diesem Körper, deren Zusammensetzung man mit einiger Gewifsheit kennt. Zu ihrer Darstellung sättigt man eine mäfsig concentrirte Auflösung von Traubenzucker mit Kochsalz und läfst sie langsam verdampfen; im Anfang kristallisirt Kochsalz, zuletzt entstehen auf dem Boden des Gefäfses Kristalle der erwähnten Verbindung, die sich leicht an ihrer Form und Härte erkennen lassen, sie werden durch neue Kristallisationen rein erhalten; sie sind farblos, durchsichtig, leicht zu pulvern, lösen sich leicht in Wasser, die Auflösung schmeckt salzig süfs, sie sind sehr schwer in 96procentigem Alkohol löslich (*Brunner*). Nach den neuesten Analysen von *Peligot*, *Erdmann*, *Lehmann* und *Brunner* enthalten die Kristalle Wasser, was sie bei 100° (bei 140° *Peligot*) vollständig verlieren, der Verlust entspricht nach *E.* und *L.* 2 Atomen (4,337 p. c.), nach *Peligot* 3 Atome (6,1 p. c.) Die Formel der kristallisirten Verbindung ist $2C_{12}H_{24}O_{12}$, $NaCl_2$, 2aq, die des bei 100° getrockneten nach *E.* und *L.* $2C_{12}H_{24}O_{12}$, $NaCl_2$, nach *Peligot* bei 160° $C_{24}H_{46}O_{23}$, $NaCl_2$, aber nach *Erdmann* bleibt, bei dieser Temperatur getrocknet, in der aus Harnzucker, Stärkezucker und Rosinenzucker bereiteten Verbindung kein Zucker mehr zurück, sondern eine veränderte Materie.

Eine Verbindung von Traubenzucker mit Bleioxid erhält man, wenn man eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von essigsaurem Bleioxid mit einer wässerigen Zuckerlösung, letztere im Ueberschufs, vermischt; es bildet sich ein Niederschlag, der anfänglich wieder verschwindet, zuletzt aber constant wird. Die Bleioxidverbindung wird gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknet. Wird sie auf 150° in der Leere erhitzt, so verliert sie ihre weifse Farbe und wird gelblich (*Peligot*). Erwärmt man Bleioxid mit Traubenzuckerauflösung, so wird davon eine beträchtliche Menge gelöst, eine basische Verbindung bildet sich nur schwierig, sie kann selbst in der Flüsigkeit nicht, ohne braun zu werden, zum Sieden erbitzt werden. 100 Th. Traubenzucker verlieren hierbei 11,14 p. c. Wasser, allein der Rückstand besafs, obwohl die Temperatur nicht über 60° stieg, eine braune Farbe und roch nach Caramel (*Berzelius*). Dieser Verlust beträgt auf 2 At. kristallisirten Zucker 5 Atome Wasser (11,3). Nach *Peligot* besitzt die nach seiner Methode dargestellte und bei 150° getrocknete Verbindung folgende Zusammensetzung: $C_{24}H_{42}O_{21}$, 6PbO, wonach der kristallisirte Zucker 7 At. Wasser verliert, indem er 6 At. Bleioxid aufnimmt. Allein die von *Peligot* erhaltenen Resultate (66,0 — 66,4 Bleioxid, 14,1 Kohlenstoff und 2,1 Wasserstoff) stimmen genauer noch mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3PbO$, als mit der von ihm gewählten. Es ist hieraus klar, dafs der Traubenzucker in dieser Bleiverbindung dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der kristallisirte Rohrzucker, und dafs die Bleiverbindung entsteht, indem 3 Atome Wasser in dem kristallisirten Traubenzucker ersetzt werden durch ihre Aequivalente an Bleioxid.

Kalk und Baryt lösen sich leicht und in beträchtlicher Menge in einer Auflösung von Traubenzucker, deren Süfsigkeit dadurch vermindert wird; sie reagiren alkalisch und bräunen sich äusserst leicht in erhöhter Temperatur. Setzt man soviel Kalk zu Traubenzucker bis die Süfsigkeit verschwunden ist, so erhält man beim gelinden Abdampfen eine weiche klebrige Masse, die sich in Alkohol löst; bei überschüssigem Kalk entsteht eine basische lösliche Verbindung, die von Alkohol in weifsen käsigen Flocken gefällt wird; mit Alkohol gewaschen bildet sie eine weifse Masse, die an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit durchscheinend wird, nach völligem Austrocknen, wobei sie leicht gebräunt wird, enthält sie 24,26 p. c. Kalk. Diese entsprechen sehr nahe 2 Atomen Kalk, die bei ihrer Verbindung mit dem Zucker 2 At. Wasser ersetzt haben (100 Th. sollten hiernach geben 23,89 Kalk). Mit Kohlensäure zersetzt liefert diese Verbindung wieder unveränderten Zucker.

Vermischt man nach *Peligot* Auflösungen von Baryt und Zucker in verdünntem Holzgeist, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, welcher mit stets concentrirterem Holzgeist gewaschen, geprefst und im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet, ein weifses sehr poröses Pulver darstellt. Bei Gegenwart von Wasser wird die Verbindung beim Trocknen braun. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist die Zusammensetzung derselben unbekannt, bei 100° wird sie gelblich und enthält alsdann 38 — 37 p. c. Baryt. Nach der Voraussetzung von *Peligot* ist ihre Formel folgende: $C_{24} H_{56} O_{28}$, 3BaO, nemlich eine Verbindung von 2 At. kristallisirtem Zucker, der seinen ganzen Wassergehalt behalten hat mit 3 At. Baryt, eine Zusammensetzung, die in so fern unwahrscheinlich ist, da der Zucker für sich schon bei 100° Wasser verliert. Die Verbrennungen mit Kupferoxid gaben 23,1 bis 23,9 p. c. Kohlenstoff und 4,1 bis 4,6 Wasserstoff, zu der angegebenen Menge Kohlenstoff ist derjenige nicht hinzugerechnet worden, welcher in Verbindung mit dem Baryt nach der Verbrennung zurückblieb.

## *Ueber die Identität der unter dem Namen Traubenzucker vereinigten Zuckerarten.*

Obwohl die Gleichheit in der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften der unter dem Namen *Traubenzucker* vereinigten Zuckerarten allgemein angenommen wird, so ist doch nicht unbemerkt zu lassen, dafs die Angaben einiger Chemiker mit dieser Voraussetzung im Widerspruche stehen. Die Formel des im trocknen luftleeren Raume getrockneten diabetischen Zuckers ist nach *Peligot* und *Prout* $C_{12} H_{28} O_{14}$. Der aus Malz und Stärke bereitete Zucker verliert hingegen nach *Guerin Varry* unter denselben Umständen 2 Atome Wasser und wird zu $C_{12} H_{24} O_{12}$. Alle Beobachter stimmen darin überein, dafs der aus Stärke mit Schwefelsäure bereitete Zucker sowie der Honig und Malzzucker vor dem Siedepunkte des Wassers schmelzen und Wasser verlieren. Die Formel $C_{12} H_{28} O_{14}$ mufs sich hiernach ändern, allein *Saussure* fand, dafs der kristallisirte Traubenzucker bei 100° getrocknet dieser Formel entspreche, dafs mithin kein Wasserverlust stattfinde.

## *Zuckerschwefelsäure.*

Entdeckt von *Peligot.* Schmilzt man Stärkezucker im Wasserbade und mengt die geflossene Masse mit concentrirter Schwefelsäure, welche, um die heftige Erhitzung zu vermindern, in kleinen Portionen unter beständiger Abkühlung zugesetzt werden mufs, so vereinigen sich beide mit einander zu einer bei unreinem Zucker oder zu grofser Erhitzung gefärbten Verbindung. Löst man sie im Wasser und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, so fällt schwefelsaurer Baryt zu Boden und zuckerschwefelsaurer Baryt bleibt aufgelöst. Durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxid zu dieser Flüssigkeit erhält man anfänglich einen gefärbten Niederschlag, den man absondert, nach diesem einen andern Niederschlag, der bei 170° getrocknet nach der Formel $C_{24} H_{40} O_{20}$, $SO_3$, 4PbO zusammengesetzt ist. In Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, erhält man die Zuckerschwefelsäure als eine süfssaure Flüssigkeit, welche die blauen Pflanzenfarben röthet, Barytsalze nicht fällt und mit fast allen Basen lösliche Salze bildet. Durch gelinde Erwärmung und Abdampfen, selbst in der Leere bei gewöhnlicher Temperatur wird sie zersetzt in Zucker und freie Schwefelsäure, welche die Barytsalze fällt, (*Peligot*).

Die Verbindungen des Traubenzuckers sind hiernach:

$2C_{12} H_{20} O_{10}$ in der Zuckerschwefelsäure.

$2C_{12} H_{20} O_{10} + \left\{ \begin{matrix} 6PbO \\ 2aq \end{matrix} \right\}$ in der Bleiverbindung.

$2C_{12}H_{20}O_{10} + \left.\begin{matrix}NaCl_2\\4aq\end{matrix}\right\}$ in der bei 100° getrockneten Kochsalzverbindung.

$2C_{12}H_{20}O_{10} + \left.\begin{matrix}3BaO\\8aq\end{matrix}\right\}$ in der Barytverbindung? (*Peligot.*)

$2C_{12}H_{20}O_{10} + 8aq$ kristallisirt.

$2C_{12}H_{20}O_{10} + 4aq$ getrocknet bei 100°.

## *Ueber die Constitution der Verbindungen der Zuckerarten mit Basen.*

*Peligot* und andere Chemiker betrachten den Trauben- und Rohrzucker als einen Körper, der sich gegen Basen wie eine Säure verhält, die Verbindungen selbst als Salze. Gegen die saure Natur des Zuckers wendet Graham ein, dafs es keine Säure gebe, welcher die Fähigkeit abgehe mit Kali und Natron Salze zu bilden, eine Fähigkeit, die den Zuckerarten mangele; er hält es für wahrscheinlicher dafs der Zucker ein wasserhaltiger, den Salzen analoger Körper sey, in dem sich das nicht als Kristallwasser gebundene Wasser durch Bleioxid, Kalk und Baryt ersetzen lasse, indem sie in basische Salze übergehen; Kali, Natron und Silberoxid vertreten in sauren Verbindungen hingegen stets nur dasjenige Wasser, welches darin die Rolle einer Basis spielt, daher es keine basischen Salze dieser Oxide giebt, und dies erklärt, warum sie keine Verbindungen mit den Zuckerarten bilden. Obwohl sich diese Ansicht im Allgemeinen nicht als begründet ansehen läfst, indem es viele Körper giebt, wie Allantoin und andere, welche die Fähigkeit besitzen, Verbindungen mit Silberoxid einzugehen, ohne mit Kali, Natron, Baryt etc. Salze zu bilden, so giebt die Eigenschaft der Zuckerarten, mit Kochsalz Verbindungen zu bilden, welche den Doppelsalzen analog sind, dieser Ansicht nichts desto weniger ein besonderes Gewicht. Wollte man diese Verbindungen als Salze gelten lassen, so müfste mit demselben Rechte der Holzgeist als Säure betrachtet werden, denn er verbindet sich wie der Zucker mit Baryt und Kalk und geht eine Verbindung ein mit Chlorcalcium.

In Beziehung auf die Constitution der verschiedenen Zuckerarten verdient bemerkt zu werden, dafs, wie *Biot* entdeckte, ein Strahl polarisirten Lichtes, wenn er durch eine Rohrzuckerauflösung geht, in der Polarisationsebene eine Aufeinanderfolge von Regenbogenfarben zeigt, wenn sie nach Rechts eine kreisförmige Drehung erhält, dafs der unkristallisirbar gewordene Rohrzucker und der Zucker in dem Traubensaft, welche beide vollkommen gährungsfähig sind, diese Farben bei einer Drehung nach Links zeigen, dafs der kristallisirte Traubenzucker, Stärkezucker und diabetische Zucker dieselbe Eigenschaft wie der kristallisirte Rohrzucker zeigen, obwohl die Intensität der Farben geringer ist, dafs die beginnende Gährung in dem Trauben-, Stärke- und diabetischen Zucker diese Eigenschaft nicht ändert, während unter denselben Umständen bei dem Rohrzucker die Farben bei einer Drehung nach Rechts nicht sichtbar sind, sondern erst in der Polarisationsebene erscheinen, wenn sie eine Drehung nach Links erhält.

## *Transformationen und Zersetzungsprodukte des Rohr- und Traubenzuckers.*

Es ist früher erwähnt worden, dafs der Rohrzucker für sich in der wässerigen Auflösung lange Zeit hindurch einer höheren Temperatur ausgesetzt, noch schneller beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeht, der sich mit Schwefelsäure zu verbinden vermag, und es ist höchst wahrscheinlich, dafs die Veränderung, welche kochender Rohrzuckersyrup erleidet, wenn demselben selbst kleine Mengen organischer Säuren zugesetzt werden, auf derselben Ursache beruht, dafs sich hierbei Traubenzucker bildet, welcher die Fähigkeit besitzt, mit den zugesetzten Säuren sich zu verbinden. Diese neuen Verbindungen besitzen den süfsen Geschmack des Zuckers und die Eigenschaft, durch

Zusatz von Hefe in Gährung überzugehen, allein sie sind unkristallisirbar, werden bei starker Concentration in der Wärme nach der Abkühlung fest, und diese feste Masse zerfliefst an der Luft zu einem Syrup. Weinsäure Kleesäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Chinasäure, selbst Essigsäure, gehen in dieser Weise Verbindungen mit dem Zucker ein und können davon durch Alkalien nicht mehr getrennt werden, sie rauben dem Zucker seine Kristallisirbarkeit. Die Existenz dieser Verbindungen ist die Ursache, dafs man aus süfsen Pflanzensäften, welche eine saure Reaction besitzen, keinen kristallisirbaren Zucker erhält, bei dem Abdampfen liefern sie einen Syrup, der bis auf die Abwesenheit der Fähigkeit, regelmäfsige feste Formen anzunehmen, alle Eigenschaften der Zuckerarten besitzt. Man hat diesen Syrup als eine eigene Zuckerart betrachtet und demselben den Namen *Schleimzucker* gegeben (Melasse), allein es mufs als gewifs betrachtet werden, dafs er keine eigenthümliche Art ausmacht, sondern eine Verbindung des gewöhnlichen Zuckers oder ein Produkt der Einwirkung fremder Materien ist. Der bei dem Raffiniren des Rohrzuckers abfallende Syrup enthält Zersetzungsprodukte des Zuckers, welche durch Alkalien entstehen.

a) *Zersetzungsprodukte des Zuckers durch Säuren.* Eine Auflösung von Rohrzucker kalt mit verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen verwandelt sich vollständig in Traubenzucker, die concentrirte Säure verkohlt ihn unter einer sehr energischen Einwirkung. Der Traubenzucker kann, wie schon bemerkt, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben werden, ohne sich zu schwärzen, es ist hieraus klar, dafs die Zersetzung durch Schwefelsäure erfolgt, ehe er die Verwandlung in Traubenzucker erlitten hat. Concentrirte Salzsäure verhält sich wie die Schwefelsäure, mehr verdünnte damit zum Sieden erhitzt verwandelt ihn in eine feste, gallertartige, braune Masse, welche im Wasser sehr wenig mit brauner Farbe löslich ist und durch Waschen mit Wasser rein erhalten werden kann. Dieser Körper hat einerlei Ansehen und Beschaffenheit, gleichgültig bei welcher Temperatur oder durch welchen Concentrationsgrad der Säure er erhalten wurde, allein seine chemische Zusammensetzung ist höchst verschieden. Durch Auflösung des Zuckers in verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure, 1 Th. Wasser) beim Sieden erhalten, stellt er getrocknet ein leichtes braunes oder braunschwarzes Pulver dar, welches bei 140° getrocknet nach der Formel $C_{24} H_{22} O_9$ (gefunden 64,1 Kohlenstoff, 4,70 Wasserstoff (*Stein*) zusammengesetzt ist. Durch Kochen des Zuckers mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhält man zwei dem Ansehen nach gleiche Substanzen, welche von *Boullay* und *Malaguti*, die sich mit ihrer Untersuchung beschäftigten, als identisch mit dem *Ulmin* und *Ulmsäure* angesehen und demgemäfs mit demselben Namen benannt wurden, allein höchst wahrscheinlicher Weise haben beide mit der Materie, die aus vermodertem Holze entsteht, nur die Farbe gemein. Die eine dieser Substanzen löst sich in Ammoniak und Alkalien, die andere ist darin unlöslich; die letztere bezeichnen wir mit *Sachulmin*, die andere mit *Sachulmsäure*.

Das *Sachulmin* setzt sich bei langem Kochen einer Auflösung von Zucker in sehr verdünnter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure ab; (10 Zucker, 30 Wasser und 1 Schwefelsäure) in Gestalt von braunen, glänzenden, dem Ansehen nach kristallinischen Flittern, es ist stets mit Sachulmsäure gemengt, von der man es durch Behandlung mit Ammoniak trennt, in dem das Sachulmin nicht löslich ist. Die Sachulmsäure löst sich in Alkalien und Ammoniak mit brauner Farbe und wird daraus durch Säuren in braunen Flocken niedergeschlagen; mit den alkalischen Erden und Metallsalzen bilden diese Auflösungen braune Niederschläge; getrocknet stellt sie ein braunes, glanzloses Pulver dar, welches unlöslich ist in Alkohol und Aether; bei langem Sieden mit Wasser verwandelt sie sich in Sachulmin d. h. sie verliert ihre Löslichkeit in Alkalien, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. *Malaguti* erhielt durch ihre Analyse in 100 Theilen 57,48 Kohlenstoff, 476 Wasserstoff und 37,67 Sauerstoff, was der Formel $C_2 H_2 O$ entspricht. *Boullay* gelangte zu derselben Formel.

Mit Sachulmsäure gesättigtes Ammoniak giebt mit Silber- und Kupferoxidsalzen und essigsaurem Bleioxid braune Niederschläge, die sich beim Waschen mit reinem Wasser nicht in salzhaltigem (*Boullay*) lösen; ist hingegen das Alkali bei der Fällung vorherrschend, so sind die Niederschläge beständig. Nach *Boullay's* Analyse enthält der Silberniederschlag mit einer gesättigten Lösung von Sachulmsäure in Kali bereitet, 28,57, nach *Malaguti* 24,5 — 24,1 Silberoxid, der Kupferniederschlag 10 — 11 p. c. Kupferoxid, woraus sich für das Atomgewicht der Sachulmsäure die Zahl 4061 und ihr zufolge die Formel $C_{30} H_{30} O_{15}$ ergiebt. Hiernach würde diese Substanz sich mit Oxiden verbinden ohne ein Aequivalent Wasser abzugeben. Ob die Materie in diesen Niederschlägen in ihrer Zusammensetzung mit der Säure selbst übereinstimmt, ist nicht untersucht.

Wird nach *Malaguti* eine Auflösung von Zucker in verdünnter Schwefelsäure in offenen Gefäfsen mehrere Tage lang gekocht, so wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, es entsteht neben den ebenerwähnten Produkten Ameisensäure; 20 Th. Rohrzucker, 60 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäurehydrat lieferten nach 24stündigem Sieden 6,50 Sachulmin und Sachulmsäure und 2,236 wasserfreie Ameisensäure, bei Abschlufs der Luft findet die Bildung von Ameisensäure nicht statt.

Eine Auflösung von Zucker in Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt ist, verwandelt sich beim Sieden vollständig in eine braune Materie und in eine reichliche Menge Ameisensäure, welche überdestillirt. Die Bildung der letzteren findet statt bei völligem Abschlufs der Luft.

b) *Durch Alkalien.* Rohrzucker kann in Kalilauge, Baryt und Kalkwasser gelöst und zum Sieden erhitzt werden, ohne dafs die Farbe der Flüssigkeit sich ändert; wird er aber in diesem Zustande sehr lange einer höheren Temperatur ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun; es entsteht, wenn dies bei Zutritt der Luft vorgenommen wird, durch Sauerstoffaufnahme, Ameisensäure (*Malaguti*), die mit dem Alkali sich verbindet, und zwei neue von *Peligot* entdeckte Säuren, wovon die eine dunkelbraun und im Wasser unlöslich, die andere farblos und an der Luft zerfliefslich ist; die erstere bezeichnet *Dumas* mit *Melasinsäure*, die andere mit *Glucinsäure*. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs in diesem Fall der Rohrzucker sich in Traubenzucker verwandelt, welcher durch Alkalien diese Veränderungen leicht und schnell erleidet.

*Glucinsäure.* Diese Säure bildet sich aus Traubenzucker, wenn eine mit Kalk oder Baryt gesättigte Lösung desselben in einem verschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen wird. Nach einigen Wochen hat die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction verloren und die Basen können durch einen Strom Kohlensäure nicht mehr abgeschieden werden. Versetzt man diese Auflösungen mit basisch essigsaurem Bleioxid, so erhält man einen weifsen voluminösen Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, die Säure in Verbindung mit Wasser liefert. Sie ist ausserordentlich löslich und stellt im luftleeren Raume getrocknet eine nicht kristallinische, dem Gerbstoff ähnliche, Masse dar; sie zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an, die Lösung schmeckt deutlich sauer und röthet die Pflanzenfarben, alle ihre neutralen Salze scheinen löslich zu seyn, bis auf das basische Bleisalz, aus welchem sie abscheidbar ist. Nach der Analyse von *Peligot*, welche der Bestätigung bedarf, enthält das Bleisalz 69,3 bis 70,5 Bleioxid, 14,2 bis 14,8 Kohlenstoff und 1,9 Wasserstoff, woraus sich folgende Formel berechnet: $C_{24} H_{30} O_{15} + 6PbO$, oder im hypothetisch wasserhaltigen Zustande $C_{24} H_{30} O_{15} + 6aq$. Die Säure in diesem Salze würde sich hiernach bilden indem sich von 2 At. Traubenzucker die Elemente von 7 Atomen Wasser abscheiden. Da aber das Bleisalz offenbar mehr Basis enthält als dem neutralen Salze entspricht, so ist es möglich, dafs der Säure im wasserhaltigen Zustande die Formel $C_{24} H_{30} O_{15} + 3aq$ oder $3(C_8 H_{10} O_5 + aq)$ angehört. Das als Basis functionirende Wasser hinzugerechnet, trennen sich bei ihrer Bildung von 2 At. Zucker die Elemente von 10 At. Wasser.

*Melasinsäure.* Diese Säure erzeugt sich aus dem Traubenzucker bei der Einwirkung von Alkalien in der Wärme. Mischt man eine warm gesättigte Lösung von Barythydrat, Kali- oder Natronlauge mit geschmolzenem Traubenzucker, so löst er sich mit heftiger Wärme und Wasserdampfentwickelung auf, die Mischung nimmt eine braune Farbe an, die bei fortgesetzter Erhitzung noch dunkler wird; es entsteht anfänglich Glucinsäure, als deren Zersetzungsprodukt Melasinsäure auftritt. Die tiefbraune wässerige Lösung läfst, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, die Melasinsäure in Gestalt eines schwarzen flockigen Absatzes fallen, welcher anfänglich mit sehr verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen rein erhalten wird. Durch die Analyse dieser Materie erhielt *Peligot* 62 bis 62,9 Kohlenstoff, 5,3 bis 5,4 Wasserstoff, und *Dumas* berechnet hieraus die Formel $C_{24}\,H_{24}\,O_{10}$.

Nach *Malaguti* entsteht durch Einwirkung der Alkalien auf Zucker bei Zutritt der Luft und in erhöhter Temperatur Ameisensäure und Sachulmsäure.

Neben der Melasinsäure findet sich mit den Alkalien eine nicht flüchtige Materie verbunden, welche die Silbersalze mit ausserordentlicher Leichtigkeit reducirt (Zuckersäure?).

c) *Durch erhöhte Temperatur bei Berührung mit Kalk.* — *Metaceton;* Formel $C_6\,H_{10}\,O$. Ein Gemenge von 1 Th. Zucker mit 8 Th. feingeriebenem Kalk aufs innigste gemischt und in einer Retorte bis auf 14° erhitzt, bläht sich plötzlich auf, es destillirt hierbei neben einer schwachen Entwickelung von brennbarem Gase eine brennbare Flüssigkeit über, welche ein Gemenge von Aceton mit Metaceton ist. Zusatz von Wasser scheidet das letztere ab. Durch Rectifikation erhält man die zuletzt übergehenden Portionen rein. Das Metaceton stellt eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmen Geruch, sie siedet bei 84°, ist mischbar mit Alkohol und Aether, nicht löslich in Wasser. Seiner Zusammensetzung nach läfst sich dieser Körper als Aceton betrachten minus 1 At. Wasser $C_6\,H_{12}\,O_2 - H_2O = C_6\,H_{10}\,O$. 1 At. Zucker enthält die Elemente von

| | |
|---|---|
| 1 At. Aceton | $C_3\,H_6\,O$ |
| 1 At. Metaceton | $C_6\,H_{10}\,O$ |
| 3 At. Kohlensäure | $C_3\quad O_6$ |
| 1 At. Wasser | $H_2\,O$ |
| | $C_{12}\,H_{18}\,O_9$ |

d) *Durch erhöhte Temperatur.* — *Caramel.* Rohrzucker schmilzt bei 180° zu einer klebrigen, farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse erstarrt (*Gerstenzucker*), bei etwas höherer Temperatur wird er braun, bei 210—220° bläht er sich auf und verwandelt sich in eine schwarze, dem Anthrazit ähnliche, glänzende, poröse Masse, welche *Peligot* mit *Caramel* bezeichnet. Bei der Bildung des Caramel entwickelt sich ausser Wasser, was von Spuren eines brenzlichen Oels und Essigsäure begleitet ist, kein anderes Produkt. Der käufliche Caramel enthält wechselnde Beimischungen von Zucker. Man erhält den Caramel vom Zucker und einem bitterschmeckenden Produkt, was den gebrannten Zucker stets begleitet, frei, wenn man den Rückstand von der Schmelzung des Zuckers in wenig Wasser löst und die Lösung mit Alkohol mischt; der Caramel schlägt sich in diesem Fall im reinen Zustande nieder, während die Beimischungen gelöst bleiben.

Reiner Caramel stellt ein tief dunkelbraunes oder schwarzes Pulver dar, was sich sehr leicht in Wasser mit schöner Sepiafarbe löst, die Auflösung ist geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, sie geht durch Hefe nicht in Gährung über; in Alkohol ist er unlöslich. Basische Bleisalze sowie Barytwasser werden von seiner wässerigen Auflösung gefällt. Die Zusammensetzung des Barytniederschlags ist wechselnd, er enthält 20 bis 21 p. c. Baryt.

Wird der Zucker über die angegebene Temperatur hinaus erhitzt, so entsteht aus dem Caramel durch Verlust einer neuen Quantität Wasser ein

im Wasser unlösliches Produkt, bei höherer Temperatur entwickeln sich brennbare Gasarten, es bleibt eine schwerverbrennliche Kohle im Rückstand.

Nach den Analysen von ***Peligot*** besitzt der Caramel die nemliche Zusammensetzung wie der Rohrzucker in seiner Verbindung mit Bleioxid, nemlich $C_{12} H_{18} O_9$ (die Analysen gaben 46,6 bis 47,5 Kohle und 6,1 bis 6,3 Wasserstoff). Er entsteht hiernach aus dem Rohrzucker, indem sich von seinen Bestandtheilen die Elemente von 2 At. Wasser trennen. Traubenzucker liefert unter denselben Umständen das nemliche Produkt.

## *Zuckersäure.*

Zusammensetzung: $C_{12} H_{10} O_{11} + 5aq = C_{12} H_{20} O_{16}$

Oxidationsprodukt der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Rohr- oder Traubenzucker. Von *Scheele* für Aepfelsäure gehalten, ***Guerin Varry*** gab ihr den Namen *Acide oxalhydrique* (Hydroxalsäure); sie ist von ***Erdmann***, von *Hefs*, zuletzt von *Thaulow* näher untersucht worden.

*Darstellung:* Man erhitzt 1 Theil Zucker oder Gummi mit 2 Theilen Salpetersäure, verdünnt mit 10 Theilen Wasser, solange man noch Einwirkung bemerkt, sättigt die erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und vermischt sie alsdann mit neutralem essigsaurem Bleioxid; es bildet sich ein reichlicher weifser Niederschlag, der ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffsäure zerlegt wird. Die erhaltene saure Flüssigkeit wird zur Hälfte mit Kali neutralisirt und im Wasserbade verdampft, bei hinreichender Concentration überläfst man sie dem freiwilligen Verdampfen, wo saures zuckersaures Kali kristallisirt, was man durch Behandlung mit Kohle entfärbt. Die durch Verdampfen der farblosen Flüssigkeit erhaltenen Kristalle werden mit essigsaurem Bleioxid zerlegt und aus dem erhaltenen reinen Bleiniederschlag durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoffsäure die Säure im reinen Zustande dargestellt.

*Eigenschaften:* In verdünntem Zustande schwach saure Flüssigkeit, in concentrirtem ein sehr saurer farbloser Syrup, in dem sich nach langem Stehen farblose Kristalle bilden (*Guerin*); sie fällt Baryt- und Kalkwasser in weifsen Flocken, die in einem Ueberschufs der Säure verschwinden, schlägt Kalk und Barytsalze nicht nieder, bringt in salpetersaurem Silberoxid keinen Niederschlag hervor; setzt man zu dieser Mischung Ammoniak, so entsteht ein weifser Niederschlag, der bei dem gelindesten Erwärmen zu Metall reducirt wird, was die Oberfläche des Gefäfses mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Durch Erwärmen mit Salpetersäure entsteht daraus Klee- und Kohlensäure, mit Manganhyperoxid und Schwefelsäure erhitzt liefert sie Ameisensäure. Mit wässerigen Alkalien im Ueberschufs erwärmt bräunt sie sich stark. Die Zuckersäure löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, sehr wenig in Aether; sie löst Zink und Eisen mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf; in verdünntem Zustande aufbewahrt zersetzt sie sich, sie bedeckt sich mit Schimmel.

## *Zuckersaure Salze.*

Die Zuckersäure ist ausgezeichnet durch die zahlreiche Klasse von Verbindungen, die sie mit Basen liefert. Indem von den 5 Atomen Wasser, die in ihrer Formel die Function einer Basis vertreten, ein, zwei und mehr Atome durch Metalloxide vertreten werden, entstehen fünf Reihen von Salzen, von denen die folgenden, deren Zusammensetzung bekannt ist, hier erwähnt werden:

$C_{12} H_{10} O_{11} + 5aq$ Zuckersäurehydrat.

$C_{12} H_{10} O_{11} + \left.\begin{matrix} KO \\ 4aq \end{matrix}\right\}$ Sauerreagirendes Kalisalz.

$C_{12} H_{10} O_{11} + \left.\begin{matrix} AdH_4O \\ 4aq \end{matrix}\right\}$ Ammoniaksalz.

$C_{12} H_{10} O_{11} + \left.\begin{matrix} 2PbO \\ 3aq \end{matrix}\right\}$ 1. Bleisalz.

$$C_{12}H_{10}O_{11} + \left.\begin{matrix}2ZnO\\3aq\end{matrix}\right\}$$ Zinksalz.

$$C_{12}H_{10}O_{11} + \left.\begin{matrix}3PbO\\2aq\end{matrix}\right\}$$ 2. Bleisalz.

$$C_{12}H_{10}O_{11} + 5PbO$$ 3. Bleisalz.

Wenn man die Bestandtheile des Wassers, das in diesen Formeln als die Funktion einer Basis vertretend aufgeführt ist, zu den Elementen der Säure rechnet, so beobachtet man leicht, dafs die Zuckersäure die Elemente von zwei Atomen Schleimsäure $C_{12}H_{20}O_{16} = 2C_6H_{10}O_8$ enthält, dafs das Zink- und Bleisalz eine dem schleimsauren Silberoxid analoge Zusammensetzung haben, dafs mehrere der andern Salze mit den analogen citronsauren isomer erscheinen. Die Erzeugung einer isomeren Säure durch einen Oxidationsprocefs aus zwei Materien (Zucker und Milchzucker), welche durch Gährung einerlei Produkte liefern, macht die Frage über eine ähnliche Constitution beider zu einer höchst interessanten Aufgabe.

Was die Eigenschaften der zuckersauren Salze betrifft, so bieten sie wenig Interesse dar; das einatomige Kalisalz kristallisirt in farblosen, feinen, kurzen, concentrisch gruppirten, schiefen rhombischen Nadeln oder Prismen, es ist in kaltem Wasser schwerlöslich; das einatomige Ammoniaksalz besitzt das nemliche Aussehen und ist in 82 Th. kaltem, in 4 Th. siedendem Wasser löslich. Die zweiatomigen Natron- und Ammoniaksalze sind nicht kristallisirbar, das letztere verliert beim Abdampfen Ammoniak und geht theilweise in saures Salz über. Das zweiatomige Zinksalz erhält man durch Auflösung von Metall in der wässerigen Säure, sobald die Flüssigkeit sich der Neutralität nähert, schlägt es sich als weifses, kristallinisches, körniges Pulver nieder; das zwei- und dreiatomige Bleisalz erhält man durch Fällung des einatomigen Kalisalzes mit salpeter- oder essigsaurem Bleioxid; das fünfatomige Bleisalz bildet sich als ein schwerer, körniger Niederschlag, wenn in eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxid die Säure oder eine Auflösung des Kalisalzes tropfenweise zugesetzt wird.

## *Uebersicht der Zusammensetzung der Verbindungen der Zuckerarten und ihrer Zersetzungsprodukte.*

Die Analysen der Verbindungen des Zuckers mit Basen und Säuren, so wichtig sie auch für die nähere Kenntnifs dieser verbreiteten und eine so wichtige Rolle in der Natur spielenden Materien sind, lassen stets noch eine grofse Ungewifsheit über die Formel, welche ihre wahre Constitution ausdrückt. Obwohl Rohr- und Traubenzucker durch ihren Geschmack und durch manche Produkte, die sie durch ihre Zersetzung liefern, grofse Aehnlichkeit miteinander haben, so ist es dennoch, wenn ihr chemisches Verhalten beachtet wird, ausserordentlich wahrscheinlich, dafs beide einander nicht näher als wie Stärke und Holzfaser zum Traubenzucker stehen. Die concentrirten Mineralsäuren, welche auf den Traubenzucker kaum eine Wirkung äussern, zerstören den Rohrzucker mit der gröfsten Leichtigkeit, und umgekehrt läfst sich ohne Zersetzung kaum ein Alkali mit Traubenzucker zusammenbringen, während Rohrzucker mit Kalk, Baryt und Bleioxid Verbindungen bilden, die sich in trocknem Zustande nicht verändern. Traubenzucker bildet mit Alkalien eine ganz verschiedene Reihe von Zersetzungsprodukten als wie Rohrzucker (*Braconnot*), und ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht ist eben so entgegengesetzt (*Biot*). Wäre ihre Constitution ähnlich und beide nur durch einen verschiedenen Hydratzustand von einander verschieden, so müfste sich der Traubenzucker mit derselben Leichtigkeit in Rohrzucker verwandeln lassen als wie es umgekehrt geschieht, und jeder Anhaltpunkt zur Erklärung ihres so ganz entgegengesetzten chemischen Verhaltens würde fehlen.

Die Aehnlichkeit zwischen beiden erstreckt sich nur auf ihren Geschmack, den sie mit andern Substanzen theilen, auf ihre Fähigkeit mit

Kochsalz eine Verbindung einzugehen, und auf die Eigenschaft durch Gährung bei Berührung mit Hefe in einerlei Produkte zu zerfallen; allein man kann mit Gewifsheit annehmen, dafs der Rohrzucker erst nach seiner Umwandlung in Traubenzucker gährungsfähig wird.

Die Zusammensetzung der Transformations- und Zersetzungsprodukte der Zuckerarten ist folgende:

$C_{12}\,H_{18}\,O_9 + 2aq$ Rohrzucker.
$C_{12}\,H_{18}\,O_9$ Caramel.
$C_{12}\,H_{18}\,O_{15}$ Zuckersäure (*Thaulow*) in dem sauren Kalisalz.
$C_{12}\,H_{16}\,O_{14}$ do. in dem Zinksalz.
$C_{12}\,H_{14}\,O_{13}$ in dem 2ten Bleisalz.
$C_{12}\,H_{10}\,O_{11}$ in dem 5atomigen Bleisalz.
$2\frac{1}{2}C_{12}\,H_{12}\,O_6$ Sachulmsäure (*Malaguti, Boullay*).
$2C_{12}\,H_{12}\,O_6 + H_6\,O_3$ Glucinsäure.
$2C_{12}\,H_{10}\,O_4 + H_2O$ braune Materie aus Rohrzucker mit concentrirter Salzsäure (*Stein*).
$2C_{12}\,H_{12}\,O_5$ Melasinsäure (*Peligot*).

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dafs 7 Atome wasserfreier Zucker die Elemente von 1 At. Zuckersäure, 3 At. Melasinsäure und 17 At. Wasser enthalten; 2 Atome Zuckersäure enthalten ferner die Bestandtheile von 1 At. Melasinsäure, 1 At. Ameisensäure und 4 At. Kleesäure. Diese Betrachtung dürfte vielleicht zur Aufklärung der Bildung der Melasinsäure führen können. Jedenfalls verdient hervorgehoben zu werden, dafs die Zuckersäure eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome mit dem Zucker gemein hat, und dafs ihre Bildung auf eine ähnliche Weise vor sich zu gehen scheint wie die der Essigsäure aus Alkohol.

Aus dem Verhalten der abgehandelten Zuckerarten geht für den Procefs ihrer Darstellung hervor, dafs Pflanzensäfte, welche freie Pflanzensäuren und Rohrzucker enthalten, beim Erhitzen zum Sieden und Abdampfen keinen Rohrzucker, sondern Traubenzucker und Verbindungen des letzteren mit Pflanzensäuren liefern, die unkristallisirbar sind. Aber bei lang anhaltendem Erhitzen des Rohrzuckers für sich, bei seinem Contact mit Schwefelsäure, noch schneller beim Erhitzen damit, wird er theilweise ebenfalls in Traubenzucker umgeändert. Dieser letztere nun, welcher demnach nur selten in den Flussigkeiten fehlt, aus denen man in den Zuckerfabriken den Rohrzucker gewinnt, geht bei dem Klären des Saftes mit ätzendem Kalk schnell und leicht entweder in Glucinsäure oder in Melasinsäure über; durch die Bildung der ersteren verschwindet ein Aequivalent von Zucker für jedes Aequivalent Kalk, es entsteht glucinsaurer Kalk in der Melasse. Der Saft der Runkelrüben enthält Kochsalz und Kalisalze; mit dem Kochsalz geht der Rohrzucker eine an der Luft zerfliefsliche Verbindung ein, und 6 Theile Zucker werden für jeden Theil Kochsalz als unkristallisirbarer Syrup in der Mutterlauge bleiben. Die Kalisalze werden durch den ätzenden Kalk zerlegt, der concentrirte Syrup enthält freies Kali, durch die Einwirkung desselben auf den Zucker in der Wärme entsteht Melasinsäure, welche den Syrup dunkelbraun färbt. Es ist klar, dafs die von vielen Fabrikanten nach der Klärung des Saftes mit Kalkmilch vorgeschlagene Neutralisation des freien Alkali's mit Schwefelsäure (*Kodweis*, Annalen der Pharmacie Bd. XII. S. 61) der Theorie vollkommen entspricht, indem sie von der Praxis längst schon die Bestätigung erhalten hat.

## *Milchzucker.*

Formel: $C_{24}\,H_{48}\,O_{24}$ oder $C_{24}\,H_{37}\,O_{19} + 5aq$, bei 130° getrocknet $C_{24}\,H_{38}\,O_{19} + 3aq$, in Verbindung mit Bleioxid $C_{24}\,H_{38}\,O_{19} + 5PbO$ und $C_{24}\,H_{38}\,O_{10} + 10PbO$. (*Berzelius.*)

Zuerst von *Bertholdi* 1619 beobachtet, bis jetzt ist er ausschliefslich nur als Bestandtheil der Milch der Säugethiere bekannt.

§. 145. *Darstellung:* Durch Verdunstung und Kristallisation aus den Molken. Durch Behandlung mit geglühter Holzkohle und neue Kristallisationen erhält man die Kristalle farblos.

§. 146. *Eigenschaften:* Der Milchzucker kristallisirt aus wässerigen Lösungen in harten, zwischen den Zähnen krachenden, weifsen durchscheinenden, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Prismen, von blätterigem Gefüge und 1,543 spec. Gewicht; löst sich in 5—6 Th. kaltem, in 2½ kochendem Wasser, ohne einen Syrup zu bilden. Die Kristalle auf die Zunge gebracht, besitzen einen schwach süfsen Geschmack, in der concentrirten Auflösung ist derselbe hervorstechender. Zuerst bis 120, sodann bis 140° erwärmt verliert er sein Wasser ohne zu schmelzen; schnell und stark erhitzt schmilzt er unter starker Färbung bei 150°, er verliert, wenn das Schmelzen verhütet wurde, 5,3 p. c. Wasser = 1 At.; verändert sich nicht an der Luft, nicht bei 100°, und ist in Aether und Alkohol unlöslich. In sauren und alkalischen Flüssigkeiten ist der Milchzucker viel löslicher als in reinem Wasser, in Metallauflösungen bringt der Milchzucker keinen Niederschlag hervor, seine Auflösung wird durch Galläpfelinfusion nicht gefällt.

Mit verdünnten Mineralsäuren, Schwefel- oder Salzsäure gekocht, verwandelt sich der Milchzucker in Traubenzucker, er liefert nach *Vogel* etwas weniger als sein eigenes Gewicht. (Der Theorie nach sollten 100 Theile durch Aufnahme von 2 At. Wasser 103,8 Th. geben.)

Mit concentrirten Mineralsäuren liefert er die nemlichen Materien (Sachulmin und Sachulmsäure), wie der Traubenzucker, und beim Zusammenreiben mit Kalihydrat und Wasser löst er sich unter Erhitzung auf zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher Weingeist eine fade und bitterschmeckende, an der Luft Feuchtigkeit anziehende, dicke Flüssigkeit fällt, welche Metallsalze fällt (*Bouillon-Lagrange* und *Vogel*). Der Weingeist soll hierbei essigsaures Kali aufnehmen. In welcher Beziehung dieselbe zu dem Milchzucker und der Glucinsäure steht, bleibt noch auszumitteln.

Mit Salpetersäure erwärmt liefert der Milchzucker Schleimsäure, von welcher ein Theil in Kleesäure verwandelt wird. Gegen leicht reducirbare Metalloxide verhält sich der Milchzucker ähnlich wie Rohr- und Traubenzucker, die Oxide werden in Oxidul und Metall verwandelt, während sich Ameisensäure bildet; Metallauflösungen zugesetzt verhindert er die Fällung vieler Oxide durch Alkalien. Wässerige Arsensäure nimmt, mit Michzuckerauflösung gemischt, nach einiger Zeit eine rothbraune Farbe an; in Pulvergestalt absorbirt der Milchzucker Ammoniak (*Berzelius*) und salzsaures Gas (*Bouillon-Lagrange* und *Vogel*), er geht eine Verbindung mit Bleioxid ein. — Geht mit Hefe und in der Milch in geistige Gährung über.

*Milchzucker-Bleioxid.* Bei Digestion einer Milchzuckerauflösung mit Bleioxid in der Siedhitze bräunt sich die Flüssigkeit, unterhalb 60° bleibt sie farblos; es bilden sich hierbei drei Verbindungsstufen, ein schweres körniges, nach dem Trocknen gelbes Pulver liegt auf dem Boden des Gefäfses, es enthält 87,2 p. c. Bleioxid; eine weifse schleimige, nach dem Trocknen durchscheinend und gelblich werdende Verbindung schwimmt in der Flüssigkeit, sie enthält 63,529 Bleioxid. Die klare Flüssigkeit von beiden abfiltrirt hinterläfst nach dem Trocknen eine durchsichtige, gummiartige, bei 100° gelbe Masse, welche 18,12 p. c. Bleioxid enthält (*Berzelius*).

## *Oxidationsprodukte des Milchzuckers.*

### *Schleimsäure.*

Zweibasische Säure. Formel: $C_{12}H_{16}O_{14}$ + 2aq. Symb. $\overline{M}$ + 2aq (*Berzelius, Malaguti*). Von *Scheele* entdeckt.

*Bildung:* Bei der Behandlung des Milchzuckers, Gummi's, Gallensüfs, Mannit mit verdünnter Salpetersäure. Aus 1 At. krisallisirtem Milchzucker entstehen 2 At. kristallisirte Schleimsäure, indem zu den Bestandtheilen des ersteren 12 Atome Sauerstoff treten, während 4 Atome Wasser abgeschieden werden.

*Darstellung:* 1 Theil Milchzucker (oder Gummi) wird in einer Retorte oder Porzellanschaale in 4 Th. Salpetersäure von 1,42 und 1 Th. Wasser aufgelöst und bis zum Aufhören des Aufbrausens erwärmt; beim Erkalten fällt die Schleimsäure nieder; aus Milchzucker wird sie stets rein erhalten, aus Gummi ist sie kalkhaltig, man reinigt die letztere durch Auflösung in einem Alkali und Fällung durch eine Säure.

*Eigenschaften:* Weifses kristallinisches Pulver von sandig säuerlichem Geschmack, röthet die Pflanzenfarben, in 66 Th. siedendem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in verdünnten Säuren, löst sich mit carminrother Farbe, bei starker Erhitzung unter Schwärzung, in concentrirter Schwefelsäure, es entsteht hierbei wahrscheinlich eine Doppelverbindung beider Säuren; mit Baryt neutralisirt bleibt nemlich in der Auflösung eine grofse Menge Baryt (*Malaguti*); wird durch anhaltendes Sieden, Abdampfen bei 100° in modifizirte Schleimsäure verwandelt; bei der trocknen Destillation schwärzt sie sich, unter andern Produkten sublimirt *Pyroschleimsäure.*

### *Schleimsaure Salze.*

Die Schleimsäure neutralisirt 2 Atome Basis, indem die beiden als Hydratwasser in der Formel aufgeführten Atome Wasser ganz oder zum Theil ersetzt werden durch Aequivalente von Metalloxiden. Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die andern, welche eine alkalische Erde oder ein schweres Metalloxid enthalten, sind unlöslich. Durch Behandlung mit Mineralsäuren werden die Metalloxide unter Freiwerdung der Schleimsäure entzogen. Das Silbersalz enthält 2 Aeq. Silberoxid, das Bleisalz ist M,2PbO + 2aq; sie bildet mit Kali und Natron 2 Reihen von Salzen, in der einen Reihe ist ein Atom Wasser durch 1 Atom des Alkali's, in der andern sind zwei Atome Wasser durch 2 At. Alkali ersetzt. Diese Salze sind ihrer Zusammensetzung nach nur wenig bekannt. Das schleimsaure Silberoxid erhält man in Gestalt eines weifsen gelatinösen Niederschlags.

*Schleimsaures Ammoniak;* $\overline{M}$ + $2AdH_4O$ (*Malaguti*). — *Darstellung:* Eine reine warme Auflösung von Schleimsäure wird mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt; nach dem Erkalten kristallisirt das Salz in vierseitigen abgeplatteten Prismen; sie lassen sich ohne Zersetzung umkristallisiren und verlieren bei 110° kein Ammoniak (*Malaguti*).

*Schleimsaures Aethyloxid;* $\overline{M}$, 2AeO. Von *Malaguti* entdeckt. — *Darstellung:* Man löst 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung, der schwarzgewordenen Mischung setzt man 4 Th. Alkohol von 0,814 zu und läfst 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles zu einem Haufwerke von gefärbten Kristallen erstarrt ist, die man durch Waschen und neue Kristallisationen aus Alkohol rein erhält.

*Eigenschaften:* Farblose, durchscheinende, dreiseitige Prismen von 1,17 spec. Gewicht bei 20°, bei 158° schmelzbar, bei 135° erstarrend, zerlegen sich bei 170° in Alkohol, Kohlensäure, Essigsäure, Brenzschleimsäure, es bleibt Kohle im Rückstand, sie lösen sich wenig in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser, die Auflösung schmeckt bitter und liefert beim Erkalten vierseitige Prismen mit rhombischer Basis, von 1,32 spec. Ge-

wicht, bei 158° schmelzend und bei 122° erstarrend, sie lösen sich in 2,27 kaltem Wasser und 155 Th. kaltem Alkohol, in siedendem leichter, unlöslich in Aether. Zerlegt sich beim Sieden der wässerigen Auflösung, schneller beim Zusatz von Kalk-, Baryt- und Strontianwasser in Alkohol und schleimsaure Salze. Trocknes Ammoniakgas wirkt unter 170° nicht darauf ein, in Ammoniakgas der trocknen Destillation ausgesetzt erhält man daraus ein sehr aromatisch riechendes Oel, was sich in Wasser mit gelber Farbe löst. In Chlorgas gelinde geschmolzen entsteht daraus eine gelbe, nicht kristallinische, in Alkohol sehr lösliche Materie.

## *Modificirte Schleimsäure.*

*Laugier* beobachtete, dafs beim Kochen und kochendheifsen Abdampfen einer gesättigten Auflösung von Schleimsäure in Wasser diese Säure neue Eigenschaften annimmt, es bleibt ein etwas gefärbter Rückstand von viel saureren Eigenschaften, als die Schleimsäure besitzt, sie geht in *modificirte Schleimsäure* über. Diese modifizirte Schleimsäure unterscheidet sich von der Schleimsäure durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser und durch ihre Löslichkeit in Alkohol, so wie durch die Verschiedenheiten in den äusseren Eigenschaften der Verbindungen, die sie mit Basen bildet. Aus Alkohol kann sie durch freiwillige Verdunstung in quadratischen Blättchen kristallisirt erhalten werden, sie löst sich in 17,2 siedendem Wasser, in 73 Th. kaltem; läfst man die kochend gesättigte Auflösung erkalten, so bilden sich darin Kristalle der gewöhnlichen Schleimsäure; ihre Salze sind leichter löslich wie die schleimsauren, in ihrer wässerigen Lösung sowie in Verbindung mit Basen geht sie leicht in gewöhnliche Schleimsäure über. Eine kochend gesättigte Lösung von modifizirter Schleimsäure trübt sich bei Neutralisation mit Aetzammoniak, es schlägt ein unauflösliches Ammoniaksalz dieser Säure nieder, während unter gleichen Verhältnissen eine Auflösung der gewöhnlichen Schleimsäure erst nach langer Zeit Kristalle absetzt. Durch trockne Destillation liefert die modificirte Schleimsäure die nemlichen Produkte wie die gewöhnliche.

In Beziehung auf die Zusammensetzung der kristallisirten veränderten Schleimsäure, hat *Malaguti* in beiden einerlei Mengen derselben Bestandtheile erhalten; durch die Analyse des Silbersalzes der modifizirten Säure erhielt er hingegen weniger Silber als der Zusammensetzung des gewöhnlichen schleimsauren Silbers entspricht. Das Atomgewicht der letzteren ist 1208,546, das durch den Versuch gefundene der modifizirten Säure 1329 und 1320, mithin um die Elemente eines Atoms Wasser gröfser. Die nähere Ausmittelung der Elemente dieses Silbersalzes kann allein die Frage über gleiche oder ungleiche Zusammensetzung beider Säuren zur Entscheidung bringen.

## *Pyroschleimsäure.* Symb. pM + aq.

Formel: $C_{10}H_6O_5$ + aq. (*Boussingault, Malaguti* und *Pelouze*). Von *Scheele* entdeckt und für Benzoësäure gehalten. *Bildung* durch trockne Destillation der *Schleimsäure.* 1 At. Schleimsäure enthält die Elemente von 1 At. Pyroschleimsäure, 6 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure. — *Darstellung:* Die flüchtigen, festen und flüssigen Produkte der Destillation der Schleimsäure werden zusammen im Wasserbade zur Trockne eingedampft und bei 130 — 140° der Sublimation unterworfen. Das erhaltene gelblich weifse Sublimat reinigt man durch Kristallisation aus Wasser. — *Eigenschaften:* Weifse, lange, glänzende Blätter, bei 130° schmelzend, in etwas höherer Temperatur ohne Rückstand verdampfend, legt sich bei der Sublimation gewöhnlich in öligen Tropfen an, die beim Erkalten kristallinisch erstarren; sie ist unveränderlich an der Luft, in 26 Th. kaltem Wasser (*Houtton-Labillardiaire*, in 4 Th. siedendem Wasser (*Trommsdorff*) löslich. Aus Wasser kristallisirt besitzt sie das Ansehen der Benzoësäure, von der sie sich durch ihre gröfsere Löslichkeit in kaltem Wasser unterscheidet; sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Salpetersäure nicht zersetzt.

## *Pyroschleimsaure Salze.*

In den Verbindungen der Pyroschleimsäure mit Basen wird das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent der Base ersetzt; das pyroschleimsaure Aethyloxid, -Baryt und -Silberoxid sind wasserfrei. Alle neutralen pyroschleimsauren Salze mit metallischer Basis sind löslich, die alkalischen sind leichtlöslich in Wasser und zum Theil in Alkohol, die übrigen schwerlöslich und kristallisirbar. Basisch essigsaures Bleioxid wird von der Säure gefällt.

*Pyroschleimsaures Aethyloxid;* $p\overline{M}u$, AeO. Von *Malaguti* entdeckt. — *Darstellung:* 10 Th. Pyroschleimsäure, 20 Th. Weingeist (von 0,814) und 5 Th. concentrirter Salzsäure werden unter 5maliger Cohobation der Destillation unterworfen. Das Produkt der letzteren Destillation liefert mit Wasser vermischt die Verbindung; sie scheidet sich in ölartigen Tropfen ab, welche nach einiger Zeit kristallinisch erstarren. Man wäscht sie mit Wasser und unterwirft sie der Destillation; das zuletzt übergehende ist rein und wasserfrei. — *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, breitgedrückte Prismen mit rhomboidaler Zuspitzung, fettig im Anfühlen, von aromatisch eigenthümlichem Geruch und ähnlichem Geschmack und 1,297 spec. Gewicht, schmelzbar bei 34°, siedet bei 208—240°; das spec. Gewicht des Dampfes ist 4,859. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, nicht entzündlich in einer Lichtflamme, färbt sich beim Aufbewahren; in Ammoniakgas unveränderlich, zersetzbar durch Alkalien, löslich und zersetzbar durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure. In Chlorgas gebracht erleidet er eine eigenthümliche Veränderung, er schmilzt darin unter Erwärmung, ohne Entwickelung von Salzsäure oder einem andern Produkt und sein Gewicht verdoppelt sich. Nach der Entfernung des freien Chlors hat man eine syrupartige farblose Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruch und bitterm anhaltendem Geschmack; sein spec. Gewicht ist 1,496, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in der Wärme zersetzbar unter Salzsäureentwickelung und Schwärzung, leichtlöslich in Alkohol und Aether, in Wasser und feuchter Luft undurchsichtig und milchähnlich werdend; er wird hierbei unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Mit Kalilauge in Berührung tritt starke Erhitzung ein, der Aether färbt sich und es bildet sich ein weifser käseähnlicher Absatz, der bei Zusatz von Wasser und Erwärmung verschwindet, die Auflösung entwickelt in diesem Fall Alkohol, sie ist braunroth gefärbt, enthält Chlorkalium, aber keine Pyroschleimsäure. In Alkohol gebracht, der mit Ammoniakgas gesättigt ist, schwärzt sich der Aether unter Bildung von Salmiak und blausaurem Ammoniak. Nach *Malaguti* verbindet sich das pyroschleimsaure Aethyloxid in diesem neuen Produkt mit 8 At. Chlor (seinem gleichen Gewicht). Seine empirische Formel ist $C_{14} H_{16} O_6 Cl_8$, was mit dem Resultate seiner Analyse genau übereinstimmt. Ueber die Art, wie die Bestandtheile in diesem Produkt mit einander vereinigt sind, weifs man nichts, jedenfalls scheint die Entwickelung von Alkohol bei seiner Zersetzung mit Alkalien darauf hinzudeuten, dafs die Pyroschleimsäure und nicht das Aethyloxid hierbei eine Veränderung erlitten hat. Die neue Verbindung kann nach *Berzelius* seyn ein Gemenge von pyrotraubensaurem Aethyloxid mit der niedrigsten Chlorstufe des Kohlenstoffs $C_4 H_{10} O$, $C_6 H_6 O_4$, $C_4 Cl_8$.

## *Schwammzucker.*

*Wiggers* erhielt durch Ausziehung des Mutterkorns mit Alkohol und Behandlung des weingeistigen Extrakts mit Wasser eine süfs schmeckende Flüssigkeit, aus der sich, zur Syrupconsistenz abgedampft, geschobene, vierseitige, mit zwei Flächen zugespitzte, farblose, durchsichtige Prismen absetzten, welche sich leicht im Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösten und mit Hefe in Berührung Alkohol und Kohlensäure lieferten; beim

Erhitzen schmelzend, in höherer Temperatur sich mit Caramelgeruch verkohlend; mit Salpetersäure erhitzt lieferten sie Kleesäure, mit essigsaurem Kupferoxid gekocht wird kein Kupferoxidul gefällt, eine Eigenschaft, worin sich diese Zuckerart von Rohrzucker unterscheidet. Nach einer von *Pelouze* und *J. L.* angestellten Analyse mit nicht ganz reiner Materie erhielten sie 38,3487 p. c. Kohlenstoff und die übrigen Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, in dem nämlichen Verhältnifs wie im Wasser, so dafs seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{12} H_{26} O_{15}$ genau ausgedrückt wird.

Der unter dem Namen Schwammzucker von *Braconnot* beschriebene Körper ist Mannit.

## *Geschmackloser Zucker.*

*Thenard* erwähnt in seinem Handbuch der Chemie, 6. Ausg. T. 4. S. 351, dafs er zuweilen aus dem diabetischen Harn (Diabetes insipidus) anstatt des gewöhnlichen in seinem Verhalten mit dem Traubenzucker identischen Zuckers, eine grofse Quantität völlig geschmackloser oder sehr wenig süfser Kristalle erhalten habe, eine Beobachtung, die von *Bouchardat* neuerdings bestätigt wurde. Dieser geschmacklose Zucker geht mit Ferment in die Weingährung über, mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure und hinreichendem Wasser gekocht nimmt er den Geschmack des Traubenzuckers an, dessen Form und Löslichkeit er im übrigen besitzt. Dieser Körper verdient eine genauere Untersuchung.

## *Vorkommen und Bildung des Zuckers.*

Bei dem Traubenzucker sind mehrere Verfahrungsweisen angegeben, aus denen hervorgeht, dafs Zucker aus Holzfaser und Stärke entstehen kann, wenn diese Materien unter gewissen Bedingungen mit Säuren in Berührung gebracht werden; es entsteht ebenfalls Zucker durch Berührung von Stärke mit einem warmen Auszug von gekeimtem Getreide; es ist ferner erwähnt worden, dafs durch Zerlegung des Salicins, des Phloridzins mit Säuren, dafs durch Berührung von Amygdalin mit dem Weifsen von süfsen und bittern Mandeln unter andern Materien ebenfalls Zucker gebildet wird. Diese Entstehungsweisen sind für die Pflanzenphysiologie von grofser Wichtigkeit, indem sie Aufschlufs über eine Menge von Erscheinungen geben. In Stärkmehl enthaltenden Früchten und Saamen entwickelt sich beim Keimungsprozefs Zucker, sie werden süfs, indem das Stärkmehl verschwindet; es ist evident, dafs hierbei die Veränderung von einer stickstoffhaltigen Materie abhängig ist, welche ein Auszug von gekeimtem Getreide aufgelöst enthält und die man *Diastase* genannt hat. Obwohl die eigentliche Wirkungsweise der *Diastase* noch nicht genügend erforscht ist, so bleibt es eine unläugbare Thatsache, dafs der Vorgang selbst kein organischer, sondern ein chemischer Procefs ist. Der Zucker wird bei der Entwickelung der jungen Pflanze zur Bildung ihres Skeletts verbraucht, er verschwindet bei den meisten mit der Entstehung der Holzfaser. Holzfaser und Zucker sind bei gleichem Kohlenstoffgehalt nur durch das Verhältnifs von einander verschieden, in welchem sie die Elemente des Wassers enthalten. Bei dem Reifen von fleischigen Früchten, Aepfeln, Birnen und anderm Winterobst bemerkt man die umgekehrte Erscheinung; im unreifen Zustande bestehen sie grofsentheils aus Zellgewebe, was die Elemente der Holzfaser enthält, in welchem ein Saft eingeschlossen ist, der wenig Zucker, eine gummige Materie und eine grofse Menge freie Säure enthält; bei dem Reifen derselben verschwindet ein Theil der Säure durch den Einflufs des Sauerstoffs der Luft, das Zellgewebe vermindert sich und an seiner Stelle vergröfsert sich der Gehalt an Zucker; anstatt einer harten, holzigen, sauren Frucht hat man bei manchen Birnsorten einige Wochen nachher, nachdem sie vom Baume genommen, einen syrupartigen, süfsen Saft, der von einer lederartigen Schaale umgeben ist.

## *Weingeistige Gährung.*

Mit *geistiger Gährung* bezeichnet man eine eigenthümliche Zersetzungsweise der Zuckerarten, in der sich ihre Elemente zu neuen, unter denselben Umständen stets gleichbleibenden, Verbindungen ordnen.

Bei Berührung von vielen in Zersetzung begriffenen, faulenden oder verwesenden Materien mit einer Zuckerlösung verschwindet bei einer Temperatur zwischen + 4° bis 30° nach 24 Stunden oder länger der süfse Geschmack der Auflösung, es entwickelt sich reines kohlensaures Gas und die Flüssigkeit erhält berauschende Eigenschaften; sie enthält Alkohol, den man durch Destillation daraus gewinnt. Vergleicht man die Zusammensetzung der Produkte, die man bei diesem Zersetzungsprocefs erhält, mit der des Zuckers, woraus sie hervorgegangen sind, so findet man in dem Kohlenstoffgehalte derselben den Kohlenstoffgehalt des Zuckers wieder.

Der Traubenzucker enthält, in dem bei 100° getrockneten Zustande, die Elemente von 4 At. Kohlensäure und 2 At. Alkohol.

$$C_4\ \ O_8 = 4 \text{ At. Kohlensäure,}$$
$$C_8\ H_{24}\ O_4 = 2 \text{ At. Alkohol.}$$
$$\overline{C_{12}\ H_{24}\ O_{12} = 1 \text{ At. bei } 100° \text{ getrocknetem Traubenzucker.}}$$

Hiernach müssen sich von 1 At. kristallisirtem Traubenzucker bei der Gährung 2 At. Wasser trennen, und 100 Th. von diesem Zucker müssen liefern 44,84 Kohlensäure, 47,12 Alkohol und 9,04 Wasser. *Guerin-Varry* erhielt in seinen Versuchen auf 10,572 Kohlensäure, 11,071 Alkohol und 10,632 Kohlensäure auf 11,066 Alkohol, in dem einen also auf 44,82 Kohlensäure 46,95 Alkohol, in dem andern auf dieselbe Menge Kohlensäure 47,0 Alkohol. Es geht hieraus hervor, dafs in der Gährung durch eine einfache Umsetzung der Elemente des Zuckers die neuen Produkte gebildet werden, ohne dafs die Elemente des Körpers, welcher die Metamorphose hervorbringt, Antheil daran nehmen.

Nach der Formel, die wir für die Zusammensetzung des kristallisirten Rohrzuckers angenommen haben, enthält derselbe die Elemente von 4 At. Kohlensäure, 2 At. Aethyloxid und 1 At. Wasser, und es fehlen mithin die Elemente von 1 At. Wasser, um bei seiner Zersetzung die nämlichen Produkte zu geben, die man von 1 At. trocknem Traubenzucker erhält.

Durch genaue Versuche ist ermittelt worden, dafs von 100 Theilen Rohrzucker 50,3 bis 51,27 Kohlensäure und 52,62 Alkohol erhalten werden. Die Summe der Gewichte der Produkte beträgt 103,89, mithin mehr als das Gewicht des der Gährung unterworfenen Zuckers. Diesen Mehrbetrag findet man als Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs, wo sie beide Wasser bilden, in dem erhaltenen Alkohol wieder. Es ist demnach gewifs, dafs bei der Gährung des Rohrzuckers die Elemente von 1 At. Wasser Antheil an der Metamorphose nehmen. 100 Theile Rohrzucker und 5,025 Wasser ($C_{12}\,H_{22}\,O_{11} + H_2O$) liefern bei der Gährung

51,298 Kohlensäure,
53,727 Alkohol.
105,023

Der Procefs der Gährung ist die Fäulnifs eines stickstofffreien Körpers, das heifst eine Metamorphose, in welcher sich die Elemente eines zusammengesetzten Atoms je nach ihren speciellen Anziehungen zu festeren, innigeren Verbindungen ordnen. Sie wird bewirkt durch alle Körper, deren Elemente sich an und für sich in einem Zustande der Umsetzung befinden. Bei sehr zusammengesetzten stickstoffhaltigen Materien fängt die Fäulnifs (Gährung) für sich bei Gegenwart von Wasser und einer erhöheten Temperatur an und dauert von selbst bis zur Zerstörung des Körpers fort; stickstofffreie hingegen bedürfen der Gegenwart eines

in Fäulnifs (in Gährung) befindlichen stickstoffhaltigen Körpers; der in Zersetzung begriffene *Pflanzenleim*, *Kleber*, das *vegetabilische Eiweifs*, die man im Allgemeinen mit *Ferment* bezeichnet, eignen sich hierzu am besten; faulende thierische Stoffe jeder Art können aber dieselbe Zersetzung hervorbringen.

Die Gährung oder Fäulnifs findet nur bei zusammengesetzten organischen Atomen einer höheren Ordnung statt. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen alle darauf einwirkende Agentien zeigt, dafs die Kraft, mit welcher ihre Elemente zu der eigenthümlichen Verbindung zusammengehalten sind, sehr schwach ist. Jeder darauf einwirkende Körper veranlafst eine neue Ordnung dieser Elemente, es entstehen neue zusammengesetzte Produkte, welche selbst in einer und derselben Zersetzungsweise von einander verschieden sind. Man kann annehmen, dafs die Atome dieser zusammengesetzten Körper, zu welchen die Zuckerarten gehören, nur durch das Beharrungsvermögen, durch die Trägheit zusammengehalten sind, dafs jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eine neue Ordnung derselben bedingt. Zu diesen Störungen gehört nun der Einflufs, den ein in Zersetzung begriffener Körper auf einen andern ausübt, welcher der nämlichen Zersetzungsweise fähig ist. Das Ferment ist ein faulender Körper, dessen Atome sich in einer beständigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden. Diese Bewegung theilt sich den Atomen des Zuckers mit, sie hebt das statische Moment in der Anziehung seiner Elemente auf; indem sie aufhören in dem Zustande oder in der Ordnung zu beharren, in welcher sie Zucker bilden, vereinigen sie sich nach ihren speciellen Anziehungen. Der Kohlenstoff des Zuckers theilt sich in den Wasserstoff und Sauerstoff, es entsteht auf der einen Seite eine Kohlenstoffverbindung, welche den gröfsten Theil des Sauerstoffs (Kohlensäure), auf der andern eine Kohlenstoffverbindung, die allen Wasserstoff (Alkohol) enthält. Diese Zersetzungsweise ist bei allen faulenden oder überhaupt bei allen in einer Metamorphose begriffenen organischen Körpern die nämliche, nur mit dem Unterschiede, dafs die Produkte je nach der Zusammensetzung der in Fäulnifs begriffenen Materien wechseln.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der Rohrzucker, ehe er in die geistige Gährung übergeht, bei Berührung mit Ferment sich in Traubenzucker verwandelt, dafs es mithin der Traubenzucker allein ist, welcher in Kohlensäure und Alkohol hierbei zerfällt.

Milchzucker ist zu den Zuckerarten gerechnet worden, weil als eine wohlbewiesene Thatsache angesehen werden mufs, dafs derselbe in der Milch unter denselben Erscheinungen verschwindet, welche die Gährung der andern Zuckerarten charakterisiren, wenn sie sich selbst bei einer angemessenen Temperatur überlassen wird; es entwickelt sich nämlich kohlensaures Gas und in der Flüssigkeit findet sich Alkohol. Auch bei dem Milchzucker ist es ausserordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewifs, dafs er vor seinem Zerfallen in die genannten Produkte in Traubenzucker übergeht, denn die Gährung der Milch findet erst nach ihrem Sauerwerden statt, und zu Ende derselben findet sich in dem Rückstande eine grofse Menge einer organischen Säure. Man weifs nun, dafs durch die Wirkung vieler Säuren der Milchzucker in Traubenzucker verwandelt wird und man kann kaum daran zweifeln, dafs vor oder während der Gährung der Milch die nämliche Transformation vor sich geht.

Bei der Gährung von zuckerhaltigen Pflanzensäften scheinen die Elemente anderer darin aufgelöster Bestandtheile wesentlichen Antheil an der Bildung der hierbei auftretenden Produkte zu nehmen. Durch die Einwirkung der Luft auf Trauben und Obst und andere Pflanzensäfte wird eine Veränderung der aufgelösten stickstoffhaltigen Materien des Klebers, Pflanzenleims, vegetabilischen Eiweifses eingeleitet, in Folge deren die Zersetzung des Zuckers beginnt und bis zu seinem völligen Verschwinden von selbst fortfährt. Nach dem Beginnen der Gährung dieser Pflanzensäfte kann die Luft abgeschlossen werden, ohne dafs damit selbst die Zersetzung aufgehalten wird, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Saftes schlagen sich unaufhörlich als sogenannte *Hefe*, *Ferment*, nieder, man findet in den

gegohrnen Flüssigkeiten neben Alkohol noch andere Substanzen, *Oenanthsäureäther*, *Fuselöl*, welche vor der Gährung in den Säften nicht vorhanden waren, sie sind höchst wahrscheinlich Erzeugnisse gegenseitiger Einwirkungen der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Saftes auf den darin enthaltenen Zucker; doch ist dieser Procefs nach dieser Seite hin zu wenig erforscht, als dafs man jetzt schon eine Erklärung versuchen könnte.

Eine ganz bestimmte Aufeinanderwirkung der aufgelösten Stoffe findet in der sogenannten *schleimigen Gährung* statt, als deren Hauptprodukte *Mannit* und *Milchsäure* auftreten.

## *Schleimige Gährung.*

Wenn der Saft von Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln oder andern zuckerhaltigen Materien, einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt wird, so stellt sich eine lebhafte Gasentwickelung ein, der Rohrzucker geht in Traubenzucker über, es entwickelt sich kohlensaures Gas, nach beendigter Zersetzung ist der Zucker völlig verschwunden, in der Flüssigkeit findet man nur Spuren von Alkohol, an seiner Stelle enthält sie aber eine reichliche Menge *Milchsäure* und *Mannit;* sie enthält ausserdem einen durch Alkohol in Gestalt eines dicken syrupartigen Schleims fällbaren Körper, der genau die Zusammensetzung des arabischen Gummi's besitzt. *Milchsäure* und *Mannit* so wie der schleimige Körper scheinen hierbei in Folge der Einwirkung der stickstoffhaltigen eiweifsartigen Bestandtheile des Saftes auf den Zucker entstanden zu seyn, ausser Ammoniak kann kein anderer stickstoffhaltiger Körper in der gegohrnen Flüssigkeit aufgefunden werden. Das arabische Gummi oder ein demselben gleich zusammengesetzter Körper enthält aber die Elemente des Rohrzuckers in den nämlichen Gewichts- und Atomverhältnissen, und Milchsäure und Mannit enthalten zusammen die Elemente des getrockneten Traubenzuckers minus 1 At. Sauerstoff.

| | |
|---|---|
| Mannit | $C_6\ H_{14}\ O_6$ |
| Milchsäure | $C_6\ H_{10}\ O_5$ |
| | $C_{12}\ H_{24}\ O_{11}$ |

Es ist denkbar, dafs beide in Folge einer Desoxidation des Zuckers entstehen, von welchem 1 At. Sauerstoff an die Elemente der stickstoffhaltigen Bestandtheile getreten ist. Die schleimige Gährung wird in reinem Zucker hervorgerufen, wenn er in 20 Th. Wasser gelöst wird, welches vorher mit stärkmehlfreier Bierhefe oder mit Kleber gekocht wurde und man diese Auflösung einer Temperatur von 30—40° längere Zeit aussetzt. (*Desfosses*, *Pelouze.*) Verdünnte Schwefelsäure, Galläpfelaufgufs und viele andere Materien verhindern diese Zersetzung. Ihres Zusammenhanges wegen mit dem Zucker, der zu ihrer Entstehung Veranlassung giebt, sollen beide in dem Folgenden abgehandelt werden.

### *Mannit.*

Formel: $C_6\ H_{14}\ O_6$. — Dieser Körper macht den Hauptbestandtheil der *Manna* aus, von welcher sein Name abgeleitet ist; er findet sich in dem ausgeschwitzten Saft mancher Kirsch- und Aepfel-Bäume, in vielen Schwämmen und manchen Wurzeln, namentlich im Selerie, in dem bei höherer Temperatur gegohrnen Saft der Runkelrüben, gelben Rüben und Zwiebeln; er ist ferner in der Flüssigkeit enthalten, welche bei der Verwandlung der Stärke in Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird.

§. 147. *Darstellung.* Zu seiner Darstellung benutzt man gewöhnlich seine Leichtkristallisirbarkeit aus Alkohol. Die Materien, welche Mannit enthalten, werden mit Alkohol kochend behandelt, in dem er sich leicht löst. Beim Erkalten

dieser Auflösung setzt er sich daraus gröfstentheils in feinen Kristallen ab, die man durch wiederholte Kristallisationen rein erhält. Um aus dem gegohrnen Saft der Runkelrüben Mannit zu erhalten, dampft man denselben nach Vollendung der schleimigen Gährung bis zur Syrupconsistenz ab, und mischt ihn noch heifs mit seinem gleichen Volumen Alkohol, wo sich ein dicker, schlüpfriger, zäher Schleim abscheidet. Aus der alkoholischen Lösung kristallisirt nach der Entfernung des Alkohols Mannit in gefärbten Kristallen, die man auf die beschriebene Weise reinigt.

§. 148. *Eigenschaften:* Der Mannit stellt sich gewöhnlich in dünnen, farblosen, durchscheinenden, seidenartig glänzenden, 4seitigen Prismen dar, von schwachem süfsem Geschmack, ist leichtlöslich im Wasser, schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung kann durch faulende Stoffe nicht in Gährung versetzt werden; er schmilzt in der Hitze ohne Gewichtsverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Wird durch Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure, nicht in Schleimsäure, durch Behandlung mit übermangansaurem Kali in kleesaures Kali verwandelt. Mit concentrirter Arsensäure in Berührung nimmt er eine ziegelrothe Farbe an. Seine wässerige Auflösung löst Bleioxid auf.

### *Milchsäure.*

Formel der Milchsäure in dem Zinksalz: $C_6 H_{10} O_5$. Symb. $\overline{L}$. Das Milchsäurehydrat ist $C_6 H_{10} O_5 + aq = \overline{L}, aq$.

Entdeckt von *Scheele* in den sauren Molken. Als *Acide nancéique* beschrieben von *Braconnot.* Die Milchsäure kommt nach *Berzelius* als Bestandtheil vieler Flüssigkeiten des thierischen Körpers vor, namentlich ist sie in dem Urin, verbunden mit Harnstoff, vorhanden (*Henry*), sie erzeugt sich bei dem Sauerwerden der Milch, bei der Gährung vieler Pflanzensäfte und bei der Fäulnifs thierischer Materien. Die Säure in dem gegohrnen Runkelrübensaft, den gegohrnen weifsen Rüben (*Brassica Rapa*), dem Sauerkraut, den gegohrnen Abkochungen von Reis und Brechnüssen (Nux vomica), in sauerer Gerberlohe (Jusée), sauer gewordenem Haferschleim, Mandelemulsion, ist grofsentheils reine Milchsäure.

*Darstellung:* Zu ihrer Darstellung wird milchsaurer Baryt in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit befreit man zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt durch Abdampfen in der Leere über Schwefelsäure von allem Wasser. Man erhält auf diese Weise Milchsäurehydrat, was man durch Auflösung in Aether nach der Verdampfung des Aethers vollkommen rein erhält.

*Eigenschaften:* Das Hydrat der Milchsäure stellt eine syrupähnliche, farblose Flüssigkeit dar, von 1,215 spec. Gewicht bei 20°, von sehr saurem Geschmack, der sich durch Verdünnen mit Wasser auffallend vermindert, aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, sie ist mischbar mit Alkohol und Aether.

Bei einer Temperatur von 250° zerlegt sich das Milchsäurehydrat. Das bemerkenswertheste Produkt dieser Zersetzung ist ein weifser kristallinischer Körper, den man gewöhnlich *sublimirte Milchsäure* nannte. Der gröfste Theil der Milchsäure verwandelt sich in diese Materie, die

in weifsen glänzenden Kristallen sublimirt. Durch Pressen zwischen Druckpapier und Kristallisation aus Alkohol wird sie vollkommen rein erhalten und stellt in diesem Zustande farblose, glänzende, rhomboidale Blätter dar, welche bei 107° schmelzen und bei 250° unverändert sublimiren. Die erhitzte Substanz verflüchtigt sfch an der Luft in weifsen reizenden Dämpfen, die sich entzünden lassen; sie besitzt einen schwach sauren Geschmack, löst sich sehr langsam in kaltem, schnell und leicht in kochendem Wasser, an der Luft ziehen die Kristalle Wasser an und zerfliefsen. Aus diesen Auflösungen können die Kristalle nicht wiedererhalten werden; beim Abdampfen erhält man einen Syrup, welcher die Zusammensetzung des Milchsäurehydrats und alle ihre Eigenschaften besitzt.

Das Bemerkenswertheste in diesem Körper ist seine Zusammensetzung; sie wird durch die Formel $C_6 H_8 O_4$ ausgedrückt und unterscheidet sich von der Zusammensetzung der Milchsäure durch die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser, welche die letztere mehr enthält, was ihre Bildung aus der Milchsäure erklärt. Als strenger Beweis für diese Zusammensetzung kann die Verwandlung in Milchsäurehydrat betrachtet werden, welche bei ihrer Auflösung in Wasser vor sich geht.

Da bis jetzt durch Verbindung der Milchsäure mit Basen nur das Hydratwasser des Hydrats, also nur 1 At. Wasser, abgeschieden und ersetzt werden konnte durch Aequivalente von Metalloxiden, und die damit verbundene Säure als wasserfrei zu betrachten ist, so scheint die sog. sublimirte Milchsäure ein Zersetzungsprodukt der wasserfreien Säure zu seyn, von der sich die Elemente von 1 At. Wasser getrennt haben. Eine nähere Untersuchung ihrer Eigenschaften so wie ein genaueres Studium der milchsauren Salze mufs diese Frage entscheiden. Jedenfalls bleibt es merkwürdig, dafs dieses Sublimat die Fähigkeit besitzt, 2 At. Wasser wieder aufzunehmen, von denen nur 1 At. abscheidbar durch Metalloxide (durch Zinkoxid) ist.

Die Milchsäure löst frisch gefällten phosphorsauren Kalk in Menge auf, eine Eigenschaft, welche der Essigsäure abgeht; sie bringt Eiweifs zum Gerinnen, läfst sich mit kalter Milch ohne Veränderung mischen, coagulirt sie aber beim Erhitzen.

## *Milchsaurer Harnstoff.* Formel: $\bar{L}$, $C_2 O_2 N_2 H_8$.

Als Bestandtheil des Urins von *Cap* und *Henry* entdeckt.

*Darstellung.* Man erhält diese Verbindung direct durch wechselseitige Zersetzung von milchsaurem Kalk mit oxalsaurem Harnstoff; nach Entfernung des oxalsauren Kalks dampft man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab und läfst sie in einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure oder in der Leere kristallisiren.

Aus dem Menschenharn kann man diese Verbindung direct darstellen, wenn man ihn bis zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, durch Zusatz von kohlensaurem Kalk die freie Säure hinwegnimmt, die durch Abkühlen sich abscheidenden Salze entfernt und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Bildung eines kristallinischen Absatzes weiter concentrirt. Sie wird jetzt mit einer Mischung von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Aether bei gelinder Erwärmung digerirt, wo sich der milchsaure Harnstoff auflöst. Durch Verdampfung der Lösung erhält man ihn in gelblichen prismatischen Nadeln kristallisirt, die man durch Behandlung mit Kohle entfärbt.

*Eigenschaften.* Der milchsaure Harnstoff kristallisirt in sechsseitigen, farblosen Nadeln von frischem, stechendem Geschmack; die Kristalle ziehen Wasser aus der Luft an und zerfliefsen, sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Beim gelinden Erhitzen schmelzen sie und verflüchtigen sich ohne Zersetzung; bei raschem Erhitzen werden sie zersetzt, indem ein kohliger Rückstand bleibt.

Nach der Untersuchung von *Cap* und *Henry* unterscheidet sich der milchsaure Harnstoff in seiner Zusammensetzung von dem oxal- und salpetersauren Harnstoff, insofern die letzteren noch 1 At. Wasser in chemischer Verbindung enthalten, das in dem ersteren fehlt.

## *Milchsaure Salze.*

In den neutralen milchsauren Salzen ist das Hydratwasser der Säure durch 1 Aeq. Metalloxid ersetzt; man kennt keine sauren Salze, wohl aber scheint sie basische Salze zu bilden, welche nicht untersucht sind. Die allgemeine Formel der neutralen milchsauren Salze ist $\bar{L}$, MO. Alle milchsauren Salze sind löslich im Wasser. Die Schwerlöslichkeit des milchsauren Zinkoxids in kaltem Wasser wurde von *Braconnot* zuerst zur Reindarstellung eines milchsauren Salzes und zur Scheidung von fremden Salzen benutzt.

*Milchsaures Aethyloxid* ist nicht bekannt.

*Milchsaures Ammoniumoxid, Kali, Natron,* sind zerfliefslich.

*Milchsaurer Baryt.* Dieses Salz erhält man durch Fällung von milchsaurem Zinkoxid mit Barytwasser; es ist im Wasser sehr löslich und trocknet an der Luft zu einer durchscheinenden nicht kristallinischen Masse ein. Es dient zur Darstellung der Milchsäure.

*Milchsaurer Kalk;* $\bar{L}$, CaO. Dieses Salz ist in den Krähenaugen nach *Corriol* fertig gebildet enthalten. Man kann es daraus erhalten, wenn die geraspelten Krähenaugen mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit zur Extractconsistenz abgedampft und dieser Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt wird, welcher den milchsauren Kalk auflöst. Wird der Alkohol durch Destillation entfernt und die concentrirte Flüssigkeit der Ruhe überlassen, so kristallisirt daraus das Salz in gelben körnigen Kristallen, die man durch Behandlung mit Kohle und neue Kristallisationen reinigt. Die Krähenaugen enthalten 2—3 p. c. milchsauren Kalk. Man kann es leicht aus sauren Molken gewinnen, wenn diese bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die alkoholische Flüssigkeit, welche alle Milchsäure enthält, mit Kalkhydrat oder Kreide gesättigt wird. Man destillirt alsdann den Alkohol bis zur Trockne im Wasserbad ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und läfst ihn kristallisiren. (*Henry.*) Der milchsaure Kalk kristallisirt in weifsen concentrisch vereinigten feinen Nadeln, die sich in kochendem leichter wie in kaltem Wasser lösen; er enthält 29,5 p. c. Kristallwasser = 5 Atome, welche beim Erhitzen entweichen, während das Salz schmilzt.

*Milchsaures Zinkoxid;* $\bar{L}$, ZnO. Man stellt dieses Salz am besten aus Sauerkraut auf folgende Weise dar. Das Sauerkraut wird mit Wasser zum Sieden erhitzt und der heifsen Flüssigkeit solange kohlensaures Zinkoxid zugesetzt als man noch ein Aufbrausen bemerkt. Die Flüssigkeit wird geklärt und zur Syrupdicke abgedampft, wo das milchsaure Zinkoxid kristallisirt. Die Kristalle entfärbt man durch Kohle und reinigt sie durch wiederholte Kristallisationen. Man verfährt auf dieselbe Weise, wenn man es aus sauren Molken oder aus Rübensaft darstellen will, mit dem Unterschied jedoch, dafs man diese Flüssigkeiten bis zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, mit Alkohol mischt, wo sich die Milchsäure löst, während Schleim, Milchzucker und fremde Substanzen zurückbleiben. Die alkoholische Lösung der Milchsäure behandelt man nach der Entfernung des Alkohols mit Zinkoxid wie oben angeführt.

Das milchsaure Zinkoxid kristallisirt beim Erkalten der kochend heifs gesättigten Lösung in schiefen vierseitigen Prismen, welche 3 At. Wasser enthalten. Die wässerige Lösung giebt mit Alkohol vermischt einen weifsen Niederschlag, welcher ein basisches Salz eingemengt enthält, was sich im Wasser löst und daraus kristallisirt; es scheint 3 At. Zinkoxid zu enthalten, doch bedarf diese Analyse einer Bestätigung.

Die folgenden milchsauren Salze: *Milchsaures Kali, Natron, Ammoniumoxid, Thonerde, Nickeloxid, Bleioxid, Quecksilberoxid,* sind leicht löslich und nicht in regelmäfsigen Kristallen zu erhalten.

*Milchsaure Bittererde* bildet kleine Kristallblättchen, ist in 30 Th. kaltem Wasser löslich und enthält 3 At. Wasser.

*Milchsaures Eisenoxidul*, $\overline{L}$, FeO, 3aq, — *Kupferoxid*, $\overline{L}$, CuO, 2aq, — *Silberoxid* sind kristallisirbar.

## VI) *Methyl.*

Formel: $C_2 H_6$ Symb. Me.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Kohlenstoff | = | 152,88 |
| 6 At. Wasserstoff | = | 37,44 |
| 1 At. Methyl | = | 190,32 |

Mit *Methyl* bezeichnen wir das hypothetische Radikal des *Holzgeistes und seiner Verbindungen*, entsprechend in seinem chemischen Charakter dem *Aethyl*, von welchem es sich, wie man leicht bemerkt, durch seine Zusammensetzung unterscheidet. Seine Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor, Iod, Brom, können durch Behandlung des Methyloxidhydrats mit Schwefelsäure oder mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Iods gebildet und dargestellt werden.

Alle Verbindungen des Methyls lassen sich aus dem Holzgeist darstellen, welcher als Produkt der trocknen Destillation des Holzes zuerst von *Taylor* entdeckt wurde.

Die Ausmittelung seiner chemischen Natur, seiner Zusammensetzung so wie die seiner Verbindungen, gehört *Dumas* und *Peligot* an, welche ihre wichtigen Entdeckungen in den Annales de chimie Bd. LVIII. S. 5. bekannt gemacht haben. Alles Folgende ist aus ihren Abhandlungen entnommen.

### *Methyloxid.*

Formel: $C_2 H_6 O$ = MeO. (*Dumas* und *Peligot*, *Kane.*)

*Darstellung:* Man unterwirft eine Mischung von gleichen Raumtheilen Schwefelsäurehydrat und Methyloxidhydrat (reinem Holzgeist) der Destillation und leitet die sich entwickelnden Gase zuerst in Kalkmilch, sodann durch mehrere dreihalsige Flaschen, die mit reinem Wasser angefüllt sind. Die wässerigen Flüssigkeiten enthalten Methyloxid in Auflösung. Man erhält beim gelinden Erwärmen daraus reines Methyloxid, was sich als Gas entbindet; es wird über Quecksilber aufgefangen, und kann durch Stehenlassen über Kalihydrat von allem Wasser und den Dämpfen von Methyloxidhydrat, von denen es begleitet ist, befreit werden.

*Eigenschaften:* Farbloses Gas, von angenehmem Aethergeruch, leicht entzündlich, mit blafsblauer Flamme brennend, wird bei —16° nicht flüssig, löst sich in Wasser, was 37 Volumina davon aufnimmt und einen Aethergeruch und beifsenden Geschmack annimmt; es wird von Alkohol, von Methyloxidhydrat und concentrirter Schwefelsäure in gröfserer Quantität als von Wasser aufgenommen, durch Zusatz von Wasser trennt es sich von der Schwefelsäure. Leitet man gleichzeitig Methyloxidgas und die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einen abgekühlten Ballon, so vereinigen sich beide zu neutralem schwefelsaurem Methyloxid. (*Regnault.*) Es vereinigt sich mit den übrigen Sauerstoffsäuren zu neutralen und sauren Methyloxidsalzen. Seiner Zusammensetzung nach enthält es die nämlichen Bestandtheile und in dem nämlichen relativen Verhältnisse wie das Aethyloxidhydrat (Alkohol). Nach dem specifischen Gewichte des Gases 1,6008 enthält es in 1 Vol. Ein Vol. Kohlenstoff, 3 Vol. Wasserstoff und ½ Vol. Sauerstoffgas.

### *Methyloxidhydrat. Holzgeist.*

Formel: $C_2H_6O$ + aq. Symb. MeO, aq.

*Darstellung:* Der im Handel vorkommende Holzgeist ist sehr unrein, er enthält neben Methyloxidhydrat, was darin in gröfster Menge vorhanden ist, Aceton und mehrere andere brennbare Flüssigkeiten. Die Fähigkeit des Methyloxidhydrats, mit Chlorcalcium eine Verbindung einzugehen, welche beim Siedpunkte des Wassers nur schwierig getrennt wird, benutzt man vortheilhaft zu seiner Reinigung. Zu diesem Zwecke wird der concentrirte käufliche Holzgeist mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium in einer Retorte zusammengebracht, und die Mischung im Wasserbade bei Siedhitze so lange erhitzt, als noch flüchtige Materien überdestilliren. Zu dem Rückstand in der Retorte bringt man ein dem Volumen des angewendeten Holzgeistes gleiches Volumen Wasser und setzt die Destillation im Wasserbade fort. Das jetzt übergehende ist wasserhaltiges reines Methyloxid, was man durch Rectifikation über gebrannten Kalk rein und wasserfrei erhält.

Es ist zuweilen der Fall, dafs bei dieser zweiten Destillation die ersten übergehenden Tropfen, wenn sie mit Wasser vermischt werden, sich noch milchig trüben; in diesem Falle mufs die Vorlage gewechselt werden.

*Eigenschaften:* Das Methyloxidhydrat stellt eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit dar von eigenthümlichem aromatisch brenzlichem, dem Essigäther und Alkohol ähnlichen Geruch, es ist leicht entzündlich und brennt mit wenig leuchtender Flamme. Es ist mischbar mit Wasser ohne Trübung, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, es siedet unter einem Luftdruck von 761$^{mm}$ bei 66°, 5° (*Dumas*), unter 774$^{mm}$ Druck bei 60° (*Kane*) und hat ein spec. Gewicht von 0,798 bei 20° C. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 1,120.

Bei der Destillation von Methyloxidhydrat mit Braunstein und Schwefelsäure oder bei Berührung mit Platinschwarz und Luft entstehen eine Reihe Oxidationsprodukte, unter welchen *Ameisensäure* und *Formomethylel* die bemerkenswerthesten sind. Mit einem Ueberschufs von concentrirter Salpetersäure erhitzt wird das Methyloxid in Wasser und Oxalsäure zersetzt, setzt man der Mischung salpetersaures Silberoxid hinzu, und entfernt durch Verdampfen die Salpetersäure, so bleibt ein weifser Rückstand von oxalsaurem Silberoxid. Durch Chlor wird er schnell und leicht und mit starker Wärmeentwickelung unter Bildung von chlorhaltigen Produkten zersetzt. Mit Kalium in Berührung entwickelt er reines Wasserstoffgas, es entsteht eine Verbindung von Kaliumoxid mit Methyloxid, welche gelöst bleibt. (*Boeckmann.*) Das Methyloxidhydrat löst in der Wärme geringe Mengen von Schwefel, Phosphor und viele Harze auf, ist mischbar mit den meisten ätherischen Oelen und geht kristallinische Verbindungen ein mit Baryt, Kalk und Chlorcalcium.

*Methyloxidhydrat und Baryt.* Formel: MeO, aq + BaO. (*Dumas.*) Reiner Baryt löst sich leicht in Methyloxidhydrat unter Erwärmung auf, die Auflösung wird braun an der Luft, in der Leere abgedampft erhält man daraus seidenglänzende Kristallnadeln, welche in der Wärme schmelzen und bei erhöheter Temperatur kohlensauren Baryt und Kohle hinterlassen. Im Anfang dieser Zersetzung destillirt Holzgeist, zuletzt ein ölähnlicher Körper über. Nach der Analyse von *Dumas* und *Peligot* enthalten 100 Theile dieser Verbindung 70,5 Baryt, woraus sich obige Formel entwickelt.

*Methyloxidhydrat und Chlorcalcium.* Formel: 2(MeO, aq) + $Cl_2Ca$. (*Kane.*) Chlorcalcium löst sich mit grofser Leichtigkeit und unter starker Erhitzung in Methyloxidhydrat; läfst man die warm gesättigte Auflösung erkalten, so gesteht die Flüssigkeit meistens zu einer kristallinischen Masse; aus minder concentrirten Auflösungen erhält man beim Abkühlen breite, sechseitige Tafeln, welche an der Luft zerfliefsen. In der Leere über Schwefelsäure getrocknet hinterlassen sie nach dem Glühen 46,7 p. c.

Chlorcalcium. Durch Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung des Methyloxidhydrats zerlegt.

### *Methyl und Haloide.*

Die Verbindungen des Methyls mit Chlor, Brom und Iod werden entweder direct durch Zusammenbringen der Wasserstoffsäuren dieser Haloide mit Methyloxidhydrat oder durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit den correspondirenden Metallhaloiden hervorgebracht.

In dem ersteren Falle verbindet sich der Sauerstoff des Methyloxids mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure, während das Haloid (Chlor, Brom, Iod, Fluor) an die Stelle des Sauerstoffs tritt, z. B.:

| | | |
|---|---|---|
| | $Cl_2$ | $H_2$ Chlorwasserstoffsäure und |
| | Me | O + aq Methyloxidhydrat |
| geben Methylchlorür | | Wasser. |

oder das Metall des Metallhaloids oxidirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Methyloxids zu Metalloxid, was sich mit der Schwefelsäure vereinigt, während das Methyl eine Verbindung mit dem Haloid eingeht.

| | | |
|---|---|---|
| | $SO_3$, O | Me schwefelsaures Methyloxid und |
| | K | $F_2$ Fluorkalium. |
| geben schwefelsaures Kali und Methylfluorür. | | |

Die Methylhaloide sind ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, unzersetzbar durch Berührung mit Wasser und höchst schwierig durch ätzende Alkalien, die davon nicht zerlegt werden. Durch Auflösungen von Alkalien in Alkohol oder Methyloxidhydrat werden sie hingegen zersetzt; Metallhaloide und Methyloxidhydrat sind die Produkte dieser Zersetzung. In ihren Auflösungen in Methyloxidhydrat oder Alkohol zeigen Metallsalze die Gegenwart der Haloide nicht an, sie sind brennbar, leicht entzündlich, unter den Produkten der Verbrennung findet sich stets das Haloid in seiner Wasserstoffverbindung wieder. Methylchlorür entwickelt hierbei Chlorwasserstoffsäure u. s. w. Durch glühende Röhren getrieben werden diese Verbindungen zersetzt, es bilden sich Haloidwasserstoffsäuren und brennbare Kohlenwasserstoffgase unter Absatz von Kohle.

### *Methylchlorür.*

Formel: Me, $Cl_2$. (*Dumas* und *Peligot.*)

Am reinsten erhält man diese Verbindung durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit trocknem Kochsalz, oder durch Destillation von Kochsalz, Schwefelsäure und Methyloxidhydrat. Die Produkte der Destillation müssen durch Wasser geleitet werden, welches schweflige Säure, Methyloxidhydrat und Methyloxid aufnimmt.

*Eigenschaften:* Farbloses Gas von ätherartigem Geruch und süfslichem Geschmack; 1 Vol. Wasser löst bei 16° und 765$^{mm.}$ Barometerstand 2,8 Vol. Methylchlorürgas auf, es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, an dem Saume grüngefärbter Flamme, sein spec. Gewicht ist 1,7378, es enthält ½ Vol. Chlor-, ½ Vol. Kohlen- und 1½ Vol. Wasserstoffgas; bei —18° C. behält es seine Gasform.

### *Methyliodür.*

Formel: Me, $I_2$ (*Dumas*).

Zu seiner Darstellung bringt man 12 — 15 Th. Methyloxidhydrat und 8 Th. Iod in eine Retorte, setzt nach und nach 1 Theil Phosphor in kleinen Stücken zu und unterwirft das Ganze der Destillation. Beim Ver-

mischen des Destillats mit Wasser scheidet sich das Methyliodür ab, es wird durch neue Destillationen über Chlorcalcium und Bleioxid rein erhalten.

*Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit, schwer entzündlich, sie siedet bei 40—50° und besitzt ein spec. Gewicht von 2,237 bei 21°.

### *Methylfluorür.* Me, $F_2$ (*Dumas*).

*Darstellung:* Durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit Fluorkalium. *Eigenschaften:* Farbloses Gas von angenehmem, ätherartigem Geruch und 1,186 spec. Gewicht, entzündlich, mit blauer Flamme brennend, in Wasser löslich was sein anderthalbfaches Volumen aufnimmt.

### *Methylcyanür.* Me, $Cy_2$.

Durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit Cyankalium erhält man Methylcyanür als eine im Wasser unlösliche ätherartige Flüssigkeit.

### *Methylsulfür.* Me, S.

Diese Verbindung soll durch Destillation von Schwefelcalcium mit schwefelsaurem Methyloxid als ätherartige Flüssigkeit von knoblauchartigem unangenehmem Geruch erhalten werden können.

### *Methylsulfür-Schwefelwasserstoff (Sulfhydrate de Sulfure de methylene).*

Bei der Destillation von gleichen Theilen einer Auflösung von schwefelsaurem Methyloxid-Kali und schwefelwasserstoffsaurem Schwefelkalium geht ein äusserst flüchtiger Körper über, welcher den Geruch der entsprechenden Aethylverbindung besitzt. Derselbe stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche leichter wie Wasser ist und schon bei 20° siedet; gegen Quecksilber und Bleioxid verhält sie sich wie das schwefelwasserstoffsaure Aethylsulfür. Die Quecksilberverbindung ist weiſs und kann aus Alkohol in glänzenden Blättern kristallisirt erhalten werden, welche bei 100° noch nicht schmelzen.

### *Methyloxidsalze.*

Das Methyloxid bildet mit den Sauerstoffsäuren saure und neutrale Salze. In den neutralen Salzen ist das Hydratwasser der Säure durch 1 Aeq. Methyloxid ersetzt. Die sauren Salze sind Verbindungen von 1 Aeq. des neutralen Salzes mit 1 Aeq. des Hydrates der Säure.

Gegen Alkalien und Salze verhalten sich die neutralen und sauren Methyloxidsalze genau wie die entsprechenden Aethyloxidsalze, so daſs man dieses Verhalten kennt, wenn man in der Beschreibung des letzteren für Aethyloxid, Methyloxid setzt.

Durch wasserfreie Metalloxide werden diese Verbindungen nicht zersetzt, leicht hingegen durch die Hydrate der Alkalien.

### *Schwefelsaures Methyloxid, neutrales.*

Formel: MeO, $SO_3$ (*Dumas* und *Peligot*).

Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Methyloxidhydrat wird, ähnlich wie beim Zusammenbringen von Alkohol mit demselben Körper, saures schwefelsaures Methyloxid gebildet, was sich beim Erhitzen unter Schwärzung in schweflige Säure, Methyloxid und neutrales schwefelsaures Methyloxid zersetzt; die Menge des letzteren steigt bis zu einem

gewissen Grade, wenn die Menge der Schwefelsäure vermehrt wird. Alle übrigen Erscheinungen, die man hierbei bemerkt, sind denen der Zersetzung von Alkohol durch Schwefelsäure vollkommen ähnlich.

Es ist schon früher bemerkt worden, dafs nach den Versuchen von *Regnault* Methyloxidgas und wasserfreie Schwefelsäure sich direct zu neutralem schwefelsaurem Methyloxid vereinigen.

*Darstellung:* Man unterwirft eine Mischung von 1 Theil Methyloxidhydrat mit 8 — 10 Th. Schwefelsäurehydrat der Destillation, wo unreines schwefelsaures Methyloxid in Gestalt eines ölähnlichen Liquidums übergeht, was man durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure, durch Stehenlassen über Chlorcalcium von Wasser und durch Rectifikation über gebrannten Kalk von schwefliger Säure befreit und rein erhält. Man kann es ebenfalls durch Stehenlassen in der Leere über Schwefelsäure und Kalihydrat von Wasser, schwefliger Säure und freiem Methyloxidhydrat befreien.

*Eigenschaften:* Farblose, schwere Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und 1,324 spec. Gew. bei 22°; sie siedet bei 188° C., bei 761$^{mm}$. und läfst sich ohne Veränderung destilliren.

Bei Berührung mit kaltem Wasser wird es allmählig, beim Erhitzen damit augenblicklich zersetzt, es entsteht in diesem Falle Methyloxidhydrat und saures schwefelsaures Methyloxid. Durch Berührung oder Destillation über wasserfreie Alkalien und Metalloxide erleidet es keine Veränderung, durch die Hydrate der Alkalien wird es hingegen schnell und rasch auf die nämliche Weise wie mit Wasser zersetzt, nur verbindet sich das Alkali mit dem sauren schwefelsauren Methyloxid zu einem Doppelsalz.

Beim Erhitzen mit Chlormetallen, Cyankalium, benzoesaurem, bernsteinsaurem etc. Alkali zersetzt sich das schwefelsaure Methyloxid, es entsteht ein schwefelsaures Salz, während Methylchlorür, -Cyanür oder Verbindungen des Methyloxids mit Benzoesäure, Bernsteinsäure etc. überdestilliren; es kann mit Vortheil zur Darstellung der übrigen Methyloxidsalze verwendet werden.

Die Verbindung enthält gleiche Volumina wasserfreier Schwefelsäure und Methyloxid, die sich auf die Hälfte verdichtet haben; das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,3634. Beim Zusammenbringen mit Ammoniakgas oder mit wässerigem Ammoniak entsteht *Sulfomethylan*.

## *Schwefelsaures Methyloxid, saures.*

Formel: $MeO$, aq, $2SO_3$.

Diese Verbindung entsteht bei dem Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Methyloxidhydrat oder beim Auflösen von neutralem schwefelsaurem Methyloxid in heifsem Wasser; sie ist von *Dumas* und *Peligot* und *Kane* gleichzeitig entdeckt worden.

*Darstellung:* Eine Auflösung von schwefelsaurem Methyloxid-Baryt wird mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig vermischt solange sich noch ein Niederschlag bildet. Die baryt- und schwefelsäurefreie Flüssigkeit dampft man in der Leere über Schwefelsäure ab. Man kann diese Verbindung ebenfalls aus dem schwefelsauren Methyloxid-Bleioxid durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoffgas gewinnen. Am leichtesten und reinsten erhält man diese Verbindung durch freiwillige Verdampfung der Auflösung des neutralen schwefelsauren Methyloxids in heifsem Wasser.

*Eigenschaften:* Syrupartige, farblose, sehr saure Flüssigkeit, welche in trockner Luft zu einem Haufwerke von feinen weifsen Nadeln erstarrt. Im luftleeren Raume zersetzt sich die aus dem Barytsalz dargestellte Verbindung schnell unter Entwickelung von schwefliger Säure; aus schwefelsaurem Methyloxid erhalten ist sie beständiger. Anwendung von Wärme beschleunigt diese Zersetzung, sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und löst sich in Alkohol. Mit Basen zusammengebracht verbindet sie sich damit, es entstehen Doppelsalze, indem das Hydratwasser der Säure ersetzt wird durch 1 Aeq. Metalloxid; sie sind ohne Ausnahme in Wasser löslich.

### *Doppelverbindungen des Methyloxids.*

Die löslichen Doppelverbindungen des schwefelsauren Methyloxids mit Metalloxiden zerlegen sich beim Kochen und Abdampfen analog den correspondirenden Aethyloxidverbindungen; bei der trocknen Destillation derselben erhält man unter andern Produkten eine reichliche Menge von neutralem schwefelsaurem Methyloxid.

*Schwefelsaures Methyloxid-Ammoniumoxid* so wie *schwefelsaures Methyloxid-Aethyloxid*, sind nicht bekannt.

*Schwefelsaures Methyloxid-Kali;* MeO, KO, $2SO_3$, aq (*Kane*). — Dieses Salz wird aus dem Baryt- oder Bleisalz durch Fällung mit kohlensaurem Kali erhalten; es kristallisirt in kleinen, perlmutterglänzenden, rhomboidalen Tafeln, welche zerfliefslich sind; von der correspondirenden Aethyloxidverbindung unterscheidet es sich durch den Gehalt an Kristallwasser, das in letzterer fehlt.

Wenn man in einer gesättigten Auflösung von Ferrocyankalium schwefelsaures Methyloxid-Kali auflöst und die Mischung beider abdampft, so kristallisirt zuerst eine beträchtliche Menge eines gelben, in Alkohol unlöslichen, zuletzt ein weifses, in Alkohol lösliches Salz; diese beiden Salze sind von *Gregory* entdeckt worden, und nach seiner Untersuchung sind es Doppelverbindungen, die gelbe von Ferrocyankalium mit Ferrocyanmethyl, die weifse von Methylcyanür mit saurem schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Methyloxidkali. Diese beiden Verbindungen verdienen eine genauere Untersuchung.

*Schwefelsaures Methyloxid-Baryt;* MeO, BaO, $2SO_3$, 3aq. — Zu seiner Darstellung sättigt man eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Methyloxidhydrat, die man bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt hat, mit kohlensaurem Baryt, zuletzt mit Barythydrat, entfernt durch einen Strom Kohlensäure den freien Baryt und dampft bei gelinder Wärme bis zur Kristallisation ab.

*Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, glänzende, quadratische Tafeln und Blätter, welche an der Luft verwittern und in der Leere ihr Kristallwasser vollständig verlieren. Dieses Salz dient zur Darstellung des sauren schwefelsauren Methyloxids und vermittelst seiner gegenseitigen Zersetzung mit andern schwefelsauren Salzen zur Darstellung von andern Doppelsalzen des Methyloxids.

*Schwefelsaures Methyloxid-Bleioxid;* MeO, PbO, $2SO_3$, aq (*Kane*). Wird auf eine ähnliche Weise wie das Barytsalz erhalten, wenn die Mischung von Methyloxidhydrat und Schwefelsäure mit Bleioxid gesättigt wird; es ist zerfliefslich. *Kane* erhielt zuweilen dieses Salz in derselben Form kristallisirt wie das Barytsalz und 2 Atome Kristallwasser enthaltend.

*Phosphorsaures Methyloxid* ist bis jetzt nicht dargestellt.

### *Methyloxid und Salpetersäure.*

Das Verhalten des Methyloxidhydrats gegen Salpetersäure ist verschieden von dem des Alkohols; während der letztere sich damit äusserst leicht zersetzt in Oxidationsprodukte des Aethers und in salpetrigsaures Aethyloxid, erleidet das Methyloxidhydrat erst beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und bei einem grofsen Ueberschufs derselben eine Veränderung, es entsteht hierbei Ameisensäure und Kleesäure, aber kein salpetrigsaures oder salpetersaures Methyloxid. Das salpetrigsaure Methyloxid scheint nicht zu bestehen, das salpetersaure Methyloxid läfst sich hingegen leicht erhalten.

## *Salpetersaures Methyloxid.*

Formel: $MeO, N_2O_5$ *(Dumas)*.

*Darstellung:* Zu seiner Darstellung übergiefst man in einer Retorte 1 Th. salpetersaures Kali mit einer Mischung von 2 Th. Schwefelsäurehydrat mit 1 Th. Methyloxidhydrat. Die Mischung erhitzt sich stark und das neugebildete Produkt destillirt über, ohne dafs man die Mitwirkung des Feuers nöthig hat. Man hat für eine gute Abkühlung des Uebergehenden Sorge zu tragen. In der Vorlage erhält man zwei Flüssigkeiten, von denen die schwerere salpetersaures Methyloxid ist, dem noch eine andere flüchtigere Materie (ameisensaures Methyloxid?) von Blausäuregeruch beigemischt ist. Zur Reinigung wird das salpetersaure Methyloxid über Chlorcalcium und Bleiglätte im Wasserbade rectificirt. Die zuletzt übergehenden Portionen sind rein.

*Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit von schwachem ätherartigem Geruch und 1,182 bei 22° spec. Gewicht. Sie siedet bei 66°, ist entzündlich und verbrennt auf einmal mit gelber Flamme. Erhitzt man den Dampf dieses Körpers auf eine Temperatur über 120°, so zersetzt er sich mit einer äusserst gewaltsamen Explosion, wobei sich Kohlensäure, Wasser und Stickoxidgas bildet. Sie ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol, Aether und Methyloxidhydrat in allen Verhältnissen mischbar. Durch Ammoniak und Kalilauge wird sie langsam, durch eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol schnell in salpetersaures Kali, was sich in Kristallen abscheidet, und in Methyloxidhydrat zerlegt.

*Kohlensaures Methyloxid* kennt man im neutralen Zustande nicht. Doppelsalze von kohlensaurem Methyloxid und kohlensauren Alkalien lassen sich hingegen ganz auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Aethyloxidverbindungen erhalten.

## *Oxalsaures Methyloxid.*

Formel: $MeO, \bar{O}$.

*Darstellung:* Gleiche Theile Schwefelsäurehydrat, Oxalsäure und Methyloxidhydrat, oder 2 Theile Schwefelsäurehydrat, 1 Th. saures oxalsaures Kali und 1 Th. Methyloxidhydrat unterwirft man der Destillation, wo oxalsaures Methyloxid theils aufgelöst in überschüssigem Methyloxidhydrat theils in fester Gestalt in reinem Zustande übergeht. Man läfst das überschüssige Methyloxidhydrat an einem warmen Orte verdampfen, prefst die erhaltenen Kristalle zwischen Papier und destillirt sie, zur Befreiung von der freien Säure, über Bleioxid.

*Eigenschaften:* Weifse, feste, glänzende, durchscheinende Masse, die aus dünnen rhomboidalen Tafeln besteht, bei 51° schmilzt und bei 161° siedet, sie löst sich leicht im Wasser unter Zersetzung auf, es entsteht Oxalsäurehydrat und Methyloxidhydrat; löst sich in reinem Methyloxidhydrat und Alkohol leicht auf, in der Wärme mehr als bei gewöhnlicher Temperatur; aus warm gesättigten Auflösungen erhält man beim Abkühlen grofse durchsichtige Krystalle.

Durch Behandlung mit Ammoniakgas entsteht daraus *Oxamethylan*, durch flüssiges wässeriges Ammoniak entsteht Oxamid und Methyloxidhydrat; die Zersetzung ist dieselbe, welche das correspondirende oxalsaure Aethyloxid erleidet.

## *Oxalsaures Methyloxid-Oxamid. Oxamethylan.*

Formel: $C_6H_{10}N_2O_6 = MeO, \bar{O} + C_2O_2, Ad$ *(Dumas)*.

*Darstellung:* Beim gelinden Schmelzen von oxalsaurem Methyloxid in einem Strom von trocknem Ammoniakgas verliert es nach und nach seine

Flüssigkeit und verwandelt sich in eine weifse feste Masse von Oxamethylan, das man durch Abdampfung seiner Auflösung in Alkohol in Würfeln von Perlmutterglanz kristallisirt erhält.

Ein saures oxalsaures Methyloxid ist nicht bekannt.

### *Doppelt kohlenschwefelsaures Methyloxid (Sulfocarbonate d'oxide de methylene.)* $2CS_2$, MeO.

Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Methyloxid und Metalloxiden können auf analoge Weise wie die correspondirenden Aethyloxidverbindungen erhalten werden. Kohlenschwefelsaures Methyloxidkali entsteht nach *Dumas* und *Peligot* in Auflösung, wenn Schwefelkohlenstoff in Methyloxidhydrat gelöst und dazu Kalihydrat gebracht wird.

### *Doppelt cyanursaures Methyloxid.*

Formel: $2Cy_6O_6$, 3MeO, 6aq (*Richardson*).

Die Darstellung, Eigenschaften und Verhalten dieses Körpers sind denen der entsprechenden Aethyloxidverbindung vollkommen analog.

### *Benzoesaures Methyloxid.*

Formel: BzO, MeO.

*Darstellung:* Man erhält diesen Körper am reinsten durch Destillation eines Gemenges von trocknem benzoesaurem Kalk oder Natron mit neutralem schwefelsaurem Methyloxid, oder durch Destillation von 2 Theilen Benzoesäure, 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Methyloxidhydrat.

*Eigenschaften:* Farblose ölartige Flüssigkeit von angenehmem balsamischem Geruch, dem Benzoylwasserstoff ähnlich, schwerer wie Wasser; sie siedet bei 198,5° bei $761^{mm}$. Unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol, Methyloxidhydrat und Aether. Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,7506.

### *Essigsaures Methyloxid.*

Formel: MeO, $AcO_3$ oder MeO, $\bar{A}$.

*Darstellung:* Diese Verbindung wird durch Destillation von 2 Theilen Methyloxidhydrat, 1 Th. Essigsäurehydrat und 1 Th. Schwefelsäurehydrat erhalten, oder durch Destillation eines essigsauren Salzes mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Holzgeist. Bei Digestion des erhaltenen Destillats mit groben Stücken Chlorcalcium verbindet sich dieses mit allem beigemischten Methyloxidhydrat, während das essigsaure Methyloxid als eine leichte ätherartige Flüssigkeit abgeschieden wird.

Nach *Berzelius* ist dieser Körper in reichlicher Menge im rohen Holzgeist vorhanden. *Reichenbach* hielt denselben für eine eigenthümliche Verbindung, welcher er den Namen *Mesit* gegeben hatte. Man erhält ihn daraus, wenn die ersten Produkte der Destillation von Holzgeist so lange mit Kalkhydrat in feinem Pulver vermischt werden, als es noch gelb wird; in diesem Fall entsteht eine Verbindung von Kalk mit einem beigemischten brenzlichen Oel, welche zum grofsen Theil hierdurch unlöslich niederfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist noch gelb und enthält Kalk in Auflösung; man setzt ihr nun eine kochend gesättigte Lösung von Alaun bis zur Neutralisation zu, der Kalk und das vorhandene Ammoniak werden hierdurch an Schwefelsäure gebunden, während das Harz und der Farbstoff mit Thonerde verbunden niederfallen. Unterwirft man die Flüssigkeit nun der Destillation, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die man von ihrem brenzlichen Geruch durch Schütteln mit einem fetten Oel und Fil-

tration durch Birkenkohle befreit. Nach ihrer Concentration durch fortgesetzte Destillation bringt man sie mit Chlorcalcium in Berührung, wo sie sich in zwei Flüssigkeiten trennt; die obere ist essigsaures Methyloxid. Durch langes Stehen über Aetzkalk wird es von anhängender Säure befreit. (*Berzelius.*)

Der aus Laubholz erhaltene Theer enthält reichlich essigsaures Methyloxid, von dem er seine liquide Beschaffenheit erhält.

*Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherartigem, dem Methyloxidhydrat ähnlichen Geruch und brennendem Geschmack; spec. Gewicht 0,919 bei 22°, Siedpunkt 58° (*Dumas* und *Peligot*), spec. Gewicht seines Dampfes 2,563.

*Reichenbachs* Mesit siedete bei 62° und besafs ein spec. Gewicht von 0,805; das essigsaure Methyloxid löst $\frac{1}{2}$ Wasser auf und mischt sich mit 2 Th. Wasser, es mischt sich in allen Verhältnissen mit Methyloxidhydrat und Alkohol. Chlorcalcium und Kalihydrat mit diesen Auflösungen in Berührung gebracht scheiden ihn davon wieder ab; geringe Mengen Chlorcalcium werden davon gelöst.

Durch Chlorgas, was man hineinleitet, wird es zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich mit heftiger Wärmeentwickelung, wobei es eine Veränderung erfährt. Mit Kalkhydrat in Berührung zerlegt es sich in essigsauren Kalk und Methyloxidhydrat. Es löst viele Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele und verschiedene Harze auf. Es enthält die nämlichen Elemente in demselben Atomverhältnifs wie das ameisensaure Aethyloxid.

## *Schleimsaures Methyloxid.*

Formel: $MeO, \bar{M}u$ (*Malaguti*).

Man verfährt zur Darstellung dieser Verbindung ganz auf dieselbe Weise wie bei der des schleimsauren Aethyloxids, mit dem Unterschied, dafs man, anstatt Alkohol, Methyloxidhydrat anwendet.

*Eigenschaften:* Fester, farbloser, kristallinischer, durch Wärme zersetzbarer Körper, in Wasser und Alkohol löslich und daraus in sechsseitigen Prismen mit rhombischer Basis kristallisirbar. Die Kristalle, welche aus Alkohol erhalten werden, besitzen ein geringeres spec. Gewicht (1,48) als die aus der wässerigen Lösung (1,53). Das schleimsaure Methyloxid löst sich leicht in Wasser, in 210 siedendem Weingeist von 0,814 spec. Gewicht; auf 163° erhitzt tritt Zersetzung ein.

## *Verbindungen des Methyloxids von ungewisser Constitution.*

### *Chlorkohlensaures Methyloxid (Oxichlorocarbonate d'oxide de methylene).*

Formel: $C_4\,O_4\,Cl_2\,H_6$.

Entsteht beim Zusammenbringen von Chlorkohlensäure mit Methyloxidhydrat. Die Bildung, Darstellung und Reinigung geschieht ganz auf dieselbe Weise wie die der entsprechenden Aethylverbindung; seine Eigenschaften sind denen der letzteren sehr ähnlich; es ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, schwerer und flüchtiger wie Wasser, von durchdringendem Geruch, es ist entzündlich und brennt mit grüner Flamme. Nach *Dumas* und *Peligot* kann dasselbe nach der Formel

$$C_2 \left.\begin{matrix} O_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + C_2\,H_6\,O$$

d. h. aus Methyloxid und einer eigenthümlichen Säure zusammengesetzt betrachtet werden.

Bei Behandlung dieser Verbindung mit Ammoniak scheint eine ganz ähnliche Verbindung unter denselben Zersetzungserscheinungen gebildet zu werden, wie bei dem Zusammenbringen von wässerigem Ammoniak mit Chlorkohlensäureäther. *Dumas* und *Peligot* überzeugten sich, dafs hierbei Salmiak und eine zerfliefsliche kristallisirbare Materie entsteht, welche sie *Urethylan* nennen.

### *Transformationen und Zersetzungsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen.*

Genaue Versuche über die Transformationsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen fehlen bis jetzt noch; in Beziehung auf die Existenz einer der Isäthionsäure correspondirenden Methionsäure haben *Dumas* und *Peligot* gefunden, dafs Methyloxidhydrat und wasserfreie Schwefelsäure sich mit einander bei künstlicher Abkühlung zu einer Säure verbinden, welche mit Baryt ein kristallisirbares Salz liefert, vollkommen gleich in seiner Zusammensetzung mit dem sauren schwefelsauren Methyloxid-Baryt, allein abweichend davon durch sein chemisches Verhalten.

### *Oxidationsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen, welche eine dem Methyloxid gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten.*

Wenn man Methyloxidhydrat und Platinschwarz in eine Glocke bringt, zu welcher die Luft ungehindert Zutritt hat, so erleidet der Dampf des Methyloxidhydrats eine ähnliche langsame Verbrennung wie der Alkoholdampf. Der Sauerstoff, den das Platin in seinen Poren condensirt enthält, tritt an den Wasserstoff des Methyloxids, und der hinweggenommene Wasserstoff findet sich ersetzt durch sein Aequivalent Sauerstoff. Als Resultat dieses Oxidationsprocesses hat man eine saure Flüssigkeit, deren Säure reine Ameisensäure ist.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Methyloxidhydrat | $C_2 H_6 O + aq$ |
| verlieren 4 At. Wasserstoff | $H_4$ |
| es werden 2 Aeq. Sauerstoff | $C_2 H_2 O + aq$ |
| aufgenommen | $O_2$ |
| und man erhält Ameisensäurehydrat | $C_2 H_2 O_3 + aq$ |

Es ist klar, dafs Methyloxidhydrat und Ameisensäure in derselben Beziehung zu einander stehen wie Alkohol und Essigsäure. Man hat allen Grund zu vermuthen, dafs die Ameisensäure die Sauerstoffverbindung eines aus 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff zusammengesetzten Radikals ist, dem man den Namen *Formyl* gegeben hat, ein Name, womit in dem Folgenden stets ein Körper verstanden wird, der nach der Formel $C_2 H_2$ zusammengesetzt ist.

Aehnlich, wie sich das Aethyl als eine Verbindung des Acetyls mit Wasserstoff betrachten läfst, kann man das Methyl als die Wasserstoffverbindung des Formyls ansehen. Bezeichnen wir mit Fo die Verbindung $C_2 H_2$, so wird man haben

$$Fo\, H_4 = \text{Methyl.}$$
$$Fo\, H_4\, O = \text{Methyloxid.}$$
$$Fo\, H_4\, O + aq = \text{Methyloxidhydrat.}$$
$$Fo\, O_3 + aq = \text{Formylsäurehydrat.}$$

Eine Verbindung des Formyls oder ein Zersetzungsprodukt des Methyls, welches dem Aldehyd correspondirt, hat man bis jetzt nicht entdeckt, der Analogie nach würde dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_2 H_2 O + aq$ ausgedrückt werden müssen.

Eine der Aldehydsäure oder acetyligen Säure entsprechende Verbindung kennt man ebenfalls nicht.

Die bekannten und hypothetischen Verbindungen des Formyls sind folgende:

| | | |
|---|---|---|
| Formyloxid | $C_2 H_2 O$ | unbekannt. |
| Formyloxidhydrat | $C_2 H_2 O + aq$ | in dem Formomethylal. |
| Formylsäure | $C_2 H_2 O_3$ | Ameisensäure. |
| Formylsäurehydrat | $C_2 H_2 O_3 + aq$ | Ameisensäurehydrat. |
| Formylchlorid | $C_2 H_2 Cl_6$ | |
| Formylbromid | $C_2 H_2 Br_6$ | |
| Formyliodid | $C_2 H_2 I_6$ | |

*Gregory* machte zuerst die Beobachtung, dafs man bei Destillation von Braunstein, Schwefelsäure und Methyloxidhydrat eine eigenthümliche ätherartige Flüssigkeit erhält, welche unter dem Namen *Formal* von *Kane* später genauer untersucht und beschrieben wurde. *Kane* erhielt diese Substanz gleichzeitig mit mehreren andern Produkten bei der Destillation einer Mischung von 2 Th. Methyloxidhydrat, 2 Th. Braunstein und 3 Th. Schwefelsäurehydrat, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt werden. Die Einwirkung ist sehr heftig, die Destillation mufs deshalb im Wasserbade vorgenommen und für eine gute Abkühlung Sorge getragen werden. Das erhaltene Destillat ist ein Gemenge mehrerer Flüssigkeiten, der Siedepunkt derselben ist anfänglich 38° und steigt zuletzt bis auf 80°. Bei der Rectifikation geht anfänglich eine Flüssigkeit über, welche wie der Aldehyd beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxid bei Zusatz von Ammoniak das Silber reducirt, auf diese kommt eine andere, welche bei 38° siedet. Diese ist *Kane's Formal*. Mehrere Analysen führten zu der Formel $C_4 H_{10} O_3$, nach derselben schien es eine Verbindung von

| | |
|---|---|
| 1 At. Methyloxid | $C_2 H_6 O$ |
| und 1 At. Formyloxidhydrat | $C_2 H_2 O + H_2O$ |
| | $C_4 H_{10} O_3$ |

zu seyn. Was diese Vermuthung unterstützt, war der Umstand, dafs diese Flüssigkeit mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat gemischt, sich in ameisensaures Kali und Methyloxidhydrat zerlegte. *Malaguti*, indem er die Menge der gebildeten Ameisensäure zu bestimmen versuchte, erhielt aber stets nur die Hälfte von derjenigen, die sich der Rechnung nach hätte bilden müssen, und im Verfolg seiner Versuche stellte sich heraus, dafs *Kane's* Formal ein Gemenge ist von einer andern Flüssigkeit mit ameisensaurem Methyloxid.

## *Formomethylal.*

**Formel:** $C_6 H_{16} O_4$ = 1 At. Formyloxidhydrat $C_2 H_2 O + H_2 O$ plus 2 At. Methyloxid $2(C_2 H_6 O)$.

Entdeckt von *Malaguti*. *Darstellung:* Die Produkte der Destillation von Methyloxidhydrat mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein werden mit etwas Wasser vermischt und diese Mischung nach Zusatz von etwas Kalilauge rectificirt. Man sättigt das Uebergehende mit Kalihydrat, wo sich Formomethylal in Gestalt einer ätherartigen Schicht abscheidet. Durch Zusatz von Wasser und einer wiederholten Destillation mit Kalilauge erhält man es rein von beigemischtem ameisensaurem Methyloxid.

*Eigenschaften:* Farblose, ätherartige Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, mischt sich vollkommen mit 3 Theilen Wasser und wird davon durch Kalihydrat und Chlorcalcium wieder getrennt, mischt sich mit Methyloxidhydrat, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sie siedet bei 42° C. bei 761$^{mm}$ Druck, ihr spec. Gewicht ist 0,8551, sie ist leichtentzündlich, brennt mit leuchtender Flamme, durch oxidirende Materien verwandelt sie sich in Ameisensäure. Unter andern Produkten entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf Formomethylal anderthalb Chlorkohlenstoff. (*Malaguti.*)

*Formylsäure, Ameisensäure.* Symb.: $FoO_3$

Formel der wasserfreien Säure: $C_2H_2O_3$, des Hydrats: $C_2H_2O_3 + aq.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 At. Kohlenstoff | 152,875 | — | 32,85 |
| 2 At. Wasserstoff | 12,479 | — | 2,68 |
| 3 At. Sauerstoff | 300,000 | — | 64,47 |
| 1 At. wasserfreie Säure | 465,354 | — | 100,00 |
| 1 At. wasserfreie Säure | 465,354 | — | 80,534 |
| 1 At. Wasser | 112,479 | — | 19,466 |
| 1 At. Formylsäurehydrat | 577,833 | — | 100,000 |

Die *Entstehung* und *Bildung* dieser Säure aus dem Methyloxidhydrat, welche zu einer genügenden Kenntnifs ihrer Constitution geführt hat, ist S. 826 angegeben. Dem Vorkommen dieser Säure in den Ameisen (*Formica rufa*) verdankt sie ihren Namen, ihre Eigenthümlichkeit wurde zuerst durch *Gehlen* dargethan. *Döbereiner* entdeckte ihre künstliche Bildung durch Destillation von Weinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Alle vegetabilische Materien liefern, wenn sie mit Salpetersäure, Ueberjodsäure, Iodsäure (Essigsäure), Uebermangansäure, Chromsäure und Schwefelsäure mit verdünnter Schwefelsäure allein (Zucker, Stärke), oder mit einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser destillirt werden, als Oxidations- oder Zersetzungsprodukte Ameisensäure, Kohlensäure und zuweilen auch Essigsäure; sie entsteht ferner bei der Zersetzung des Chlorals mit Alkalien, bei der Zerlegung von Cyanmetallen oder Blausäure mit starken Säuren oder Alkalien, ferner bei der trocknen Destillation der verwitterten Kleesäure etc.

§. 149. *Darstellung des Ameisensäurehydrats.* Trocknes ameisensaures Bleioxid wird fein zerrieben in eine lange Glasröhre gebracht. welche mit der einen Oeffnung mit einem Kühlapparat, mit der andern mit einer Flasche in Verbindung steht, aus welcher sich trocknes Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Die Schwefelwasserstoffsäure zerlegt sich mit dem ameisensauren Bleioxid in Schwefelblei und Wasser, was sich mit der abgeschiedenen Säure zu Hydrat verbindet,

$$SH_2 + FoO_3\,PbO = SPb + FoO_3,\,H_2O.$$

Durch gelinde Wärme treibt man das abgeschiedene Ameisensäurehydrat aus dem Rohr in den Kühlapparat; sie verliert beim Aufkochen allen freien Schwefelwasserstoff. Wenn man bei dieser Darstellung das ameisensaure Salz zu stark erhitzt, so zerlegt es sich und man erhält schwefelhaltige Produkte, die nicht näher untersucht sind.

§. 150. *Eigenschaften:* Farblose, wasserhelle, schwach rauchende Flüssigkeit, welche aus der Luft Wasser anzieht, von höchst durchdringendem Geruch, kristallisirt unter 0 in breiten glänzenden Blättern, ihr Siedpunkt ist 100° bei 761$^{mm}$, spec. Gewicht 1,2353. Der Dampf der siedenden Säure läfst sich entzünden und brennt mit blauer Flamme. Sie läfst sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen; setzt man ihr soviel Wasser zu als sie schon enthält (20 p. c.), so erhält man das zweite Hydrat, was die nämlichen Eigenschaften wie das erste Hydrat besitzt, aber der Siedpunkt desselben ist höher,

106° bei 27'', 5'''; sie wird bei —15° noch nicht fest und ihr spec. Gewicht ist geringer, 1,1104 bei 15°. Dieses zweite Hydrat erhält man durch vorsichtige Destillation in einem Chlorcalciumbade von 18 Theilen trocknem ameisensaurem Bleioxid mit 6 Th. Schwefelsäure, die man mit 1 Theil Wasser verdünnt hat.

Die beiden Hydrate gehören zu den ätzendsten Materien; ein Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut gebracht verursacht unerträgliche Schmerzen, die Stelle wird weifs, schwillt zu einer Blase an, oder zieht sich zu einem Schorf zusammen, wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre; es entsteht eine eiternde, schwierig heilende, schmerzhafte Wunde.

Eine mehr verdünnte reine Säure erhält man durch Destillation von 10 Th. trocknem ameisensauren Kalk, 8 Th. Schwefelsäurehydrat und 4 Th. Wasser. Man erhält 9 Theile Säure von 1,075 spec. Gewicht. Unreine verdünnte Ameisensäure kann man durch Destillation von zerstofsenen Ameisen mit Wasser erhalten, oder man stellt sie nach *Emmet* dar, wenn man gleiche Maastheile Schwefelsäurehydrat, Wasser und Roggen, Waizen oder Stärke zusammen bis zum Schwarzwerden erhitzt, die Mischung alsdann erkalten läfst, $\frac{1}{3}$ von dem ganzen Volumen der Mischung Wasser zusetzt und in einer kupfernen Blase der Destillation unterwirft. Die übergehende saure Flüssigkeit ist durch eine ölartige Materie getrübt. Diese Methode liefert meistens ein mit schwefliger Säure verunreinigtes Präparat. Phosphorsäurehydrat, Zinnchlorid können zu dieser Darstellung anstatt der Schwefelsäure verwendet werden, und ihre Fähigkeit, das nämliche Produkt zu liefern, beweist, dafs der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Bildung der Ameisensäure nach diesem Verfahren nicht nöthig ist. Diese Bildungsweise ist noch unerklärt. Durch Destillation von 1 Th. Stärke mit 4 Th. feingepulvertem Braunstein, 4 Th. Wasser und 4 Th. Schwefelsäurehydrat erhält man $4\frac{1}{2}$ Theil einer verdünnten unreinen Ameisensäure von 1,025 spec. Gewicht. 100 Theile davon sättigen 10,6 trocknes kohlensaures Natron. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entsteht in der Mischung ein heftiges Aufblähen von der Entwickelung von Kohlensäure, was häufig ein Uebersteigen verursacht. Es ist deshalb gut, den Braunstein, die Stärke und das Wasser zuerst in die Destillirblase zu bringen, die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 40° zu erhöhen und die 4 Th. Schwefelsäure alsdann nach und nach hinzuzugiefsen, man wartet das Aufblähen ab, setzt alsdann den Helm auf und destillirt, bis $4\frac{1}{2}$ Th. übergegangen sind. Die letzten Portionen enthalten häufig schweflige Säure. Zur Darstellung im Kleinen in Glasretorten ist folgendes Verhältnifs vortheilhaft. 10 Th. Stärke, 37 Th. Braunstein, 30 Th. Schwefelsäure, 30 Wasser. Die Retorte mufs wenigstens zehnmal das Volum der Mischung fassen. Man erhält 3,35 Th. einer verdünnten Ameisensäure, von welcher 100 Theile 15 Th. trocknes kohlensaures Natron sättigen.

Durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Silberoxid und Quecksilberoxid ist die Ameisensäure leicht erkennbar, sie zerlegt sich nämlich mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure mit lebhaftem Aufbrausen ohne Schwärzung in reines Kohlenoxidgas und Wasser, was mit der Schwefelsäure verbunden bleibt.

Erwärmt man sie mit überschüssigem Quecksilberoxid oder Silberoxid, so zerlegt sie sich gänzlich in Kohlensäure, Wasser und metallisches Quecksilber oder Silber, ohne dafs in der Flüssigkeit, wenn das Aufbrausen beendigt ist, ein Quecksilber- oder Silbersalz zurückbleibt. Ist die Ameisensäure mit Essigsäure gemischt, so bleibt diese unzersetzt mit Quecksilberoxidul verbunden in Auflösung zurück. Quecksilberchlorid wird beim Sieden mit Ameisensäure in Calomel verwandelt, wobei sich freie Salzsäure und Kohlensäure bildet. Gegen auflösliche Quecksilber- und Silbersalze verhält sich die freie Säure wie gegen die Oxide. Mit Hyperoxiden erwärmt zerlegt sie sich in Kohlensäure und in ameisensaures Oxidulsalz.

### Ameisensaure Salze.

**§. 151.** Die Ameisensäure bildet mit den Basen die ameisensauren Salze; in ihrer Verwandtschaft zu den Metalloxiden übertrifft sie die Essigsäure. Sie lassen sich leicht durch Sättigen der Säure mit den entsprechenden reinen oder kohlensauren Metalloxiden darstellen, sie sind ohne Ausnahme in Wasser löslich. Die ameisensauren Salze mit alkalischer Basis zerlegen sich in der Wärme unter Schwärzung und Entwickelung brennbarer Gase in kohlensaure Salze, die andern hinterlassen unter Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser ein Gemenge von Kohle mit Metalloxid oder reines Metall. Ameisensaure Salze im Ueberschufs mit Silber- und Quecksilber-Salzen, mit Platin- und Gold-Chlorid erhitzt, schlagen diese Metalle regulinisch unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure nieder. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhalten sie sich wie die freie Säure; Eisenoxidsalze werden davon dunkelgelbroth gefärbt.

### Ameisensaures Ammoniumoxid.

Formel: $Fo O_3$, $Ad H_4 O$.

Die Auflösung dieses Salzes wird beim Abdampfen unter Ammoniakverlust sauer, es kristallisirt in rechtwinklichen, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen, ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfliefst an der Luft. Das ameisensaure Ammoniak besitzt einen frischen, stechenden Geschmack, schmilzt gegen 120° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Rückstand. Seinen Elementen nach enthält es die Bestandtheile von 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure und 4 At. Wasser,

$$C_2 H_2 O_3 + N_2 H_8 O = C_2 N_2 H_2 + 4 H_2 O;$$

es wird in diese beiden Produkte verwandelt, wenn man es in Dampfgestalt durch eine glühende Röhre treibt. (*Döbereiner, Pelouze.*)

### Ameisensaures Melamin.

Die Ameisensäure löst in der Wärme das Melamin reichlich auf, die Auflösung giebt bei gelindem Abdampfen blätterige glänzende Kristalle, welche an der Luft, schneller bei 100°, einen Theil ihrer Säure verlieren.

### Ameisensaures Aethyloxid.

Formel: $Fo O_3$, $Ae O$.

*Darstellung:* In eine trockne tubulirte Retorte mit wohlangepafstem Kühlapparat bringt man 7 Th. trocknes ameisensaures Natron und alsdann eine Mischung von 10 Th. Schwefelsäurehydrat mit 6 Th. Weingeist von 90 p. c. Die Masse erhitzt sich heftig und ein grofser Theil des ameisensauren Aethyloxids destillirt über, ohne dafs man nöthig hat, Feuer anzulegen. Das erhaltene Destillat schüttelt man mit seinem gleichen Volum Kalkmilch, bringt den abgeschiedenen säurefreien Aether in ein verschliefsbares Gefäfs mit Stücken von Chlorcalcium, die man so oft erneuert, als sie noch feucht und schmierig werden. Durch eine neue Rectifikation über frisches Chlorcalcium erhält man ihn vollkommen rein.

*Eigenschaften:* Wasserhelle, durchdringend gewürzhaft nach Arrak riechende Flüssigkeit von 0,912 spec. Gewicht; sie siedet bei 53,4° bei

761mm, schmeckt stark gewürzhaft, kühlend, löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether, Alkohol, Methyloxidhydrat und vielen fetten und flüchtigen Oelen. In schlecht schliefsenden Gefäfsen aufbewahrt wird sie schnell sauer. Durch trocknes Ammoniakgas erleidet sie keine Veränderung, durch wässeriges wird sie wie von den andern Alkalien zersetzt.

### *Ameisensaures Methyloxid.*

Formel: $FoO_3$, MeO.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht auf dieselbe Weise, wie die der vorhergehenden Verbindung, nur dafs man anstatt Alkohol, Methyloxidhydrat nimmt.

Das ameisensaure Methyloxid ist eine farblose, leichtflüssige Flüssigkeit, leichter als Wasser; sie siedet bei 36 — 38° und besitzt einen dem essigsauren Aethyloxid ähnlichen Geruch..

### *Ameisensaures Kali*

ist ein sehr leichtlösliches Salz, schwierig in regelmäfsiger Form zu erhalten.

### *Ameisensaures Natron.* $FoO_3$, NaO, 2aq.

Rhombische Säulen oder Tafeln von salzig bitterm Geschmack, die Kristalle schmelzen in der Wärme und verlieren ihr Kristallwasser, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Es ist leicht im Wasser, nicht in Alkohol löslich, zerfliefst in feuchter Luft. Mit vielen Metalloxiden zusammengeschmolzen werden diese mit Leichtigkeit reducirt. (*Göbel.*) *Döbereiner* hat die Auflösung dieses Salzes vorgeschlagen, um Quecksilber, Silber, Palladium und Platin von Eisen, Mangan, Kupfer etc. und andern Metallen zu trennen, da die ersteren in der Siedhitze aus ihren Salzen regulinisch niedergeschlagen werden, während die andern keine Veränderung erleiden.

### *Ameisensaurer Baryt.* $FoO_3$, BaO.

Kristallisirt leicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft unveränderlichen Säulen, von scharfem, bitterem Geschmack, löslich in 4 Th. Wasser, unlöslich in Alkohol. (*Arfvedson.*)

### *Ameisensaurer Strontian.* $FoO_3$, SrO.

Klare, durchsichtige, glänzende, sechsseitige, an der Luft unveränderliche Säulen, welche in der Wärme 4 At. Wasser verlieren. (*Göbel.*)

### *Ameisensaurer Kalk.* $FoO_3$, CaO.

*Darstellung:* Man erhält dieses Salz leicht durch Uebersättigen der unreinen, aus Stärke oder andern organischen Materien durch Destillation mit Schwefelsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltenen Ameisensäure mit Kalkmilch, wo die beigemischte schweflige Säure als schwefligsaurer Kalk unlöslich abgeschieden wird. Den überschüssigen Kalk entfernt man leicht durch einen Strom Kohlensäure. Da dieses Salz in heifsem Wasser nicht viel löslicher ist als in kaltem, so erhält man es am besten beim gelinden Abdampfen seiner Auflösung. *Eigenschaften:* Setzt sich beim Abdampfen aus seiner concentrirten Lösung in der Wärme in kurzen, weifsen, glänzenden Nadeln ab, die beim Erwärmen verwittern; es löst sich in 10 Th. Wasser von 19° (*Göbel*), die Auflösung besitzt einen scharfen salzigen Geschmack; es ist unlöslich in Alkchol.

Der ameisensaure Kalk wird zur Darstellung einer reinen concentrirten Ameisensäure angewendet, die man zur Darstellung der andern Salze benutzt, indem man ihn mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwirft.

### *Ameisensaure Magnesia.* $FoO_3$, $MgO$.

Kristallisirt leicht in feinen glänzenden Nadeln, die Kristalle sind luftbeständig und wasserfrei, in 13 Th. Wasser, nicht in Alkohol, löslich. (*Göbel.*)

### *Ameisensaures Ceroxidul.* $FoO_3$, $CeO$.

Weifses körnig kristallinisches Pulver, verliert bei 120° sein Kristallwasser, kommt bei 200° in ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, wobei es ohne Schwärzung in kohlensaures Ceroxidul verwandelt wird. Das ameisensaure Ceroxidul ist eins der schwerlöslichsten ameisensauren Salze, und seine geringe Löslichkeit kann vortheilhaft zur Darstellung von reinem Ceroxidul aus einer Auflösung, welche Eisenoxid, Kalk etc. enthält, benutzt werden.

### *Ameisensaure Thonerde.* $3FoO_3$, $Al_2O_3$.

Eine Auflösung von Thonerdehydrat in Ameisensäure giebt beim Abdampfen eine dem Gummi ähnliche, nicht kristallinische Masse; die Auflösung läfst sich ohne Veränderung zum Sieden erhitzen; setzt man derselben schwefelsaures Kali, Alaun etc. zu, so trübt sie sich beim Erhitzen, der Niederschlag löst sich in der Kälte wieder auf, ein Verhalten, was dem der essigsauren Thonerde vollkommen ähnlich ist.

### *Ameisensaures Bleioxid.* $FoO_3$, $PbO$.

In einer gesättigten Lösung von essigsaurem Bleioxid, welche man mit Ameisensäure versetzt, bilden sich nach einiger Zeit farblose, sehr glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, zu denen bei Ueberschufs von Ameisensäure die ganze Flüssigkeit erstarrt. Durch Waschen mit Wasser können die Kristalle leicht rein erhalten werden, sie enthalten kein Kristallwasser und lösen sich in 36—40 Th. Wasser, in heifsem leichter. Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes wird als Erkennungsmittel der Ameisensäure benutzt; da es in Alkohol nicht löslich ist, so giebt dies ein einfaches Mittel ab, um Ameisensäure von Essigsäure zu trennen. Die Auflösung des ameisensauren Bleioxids schmeckt süfs, mit überschüssigem Bleioxid gekocht nimmt sie eine alkalische Reaction an.

*Ameisensaures Manganoxidul, Eisenoxidul, Zinkoxid, Cadmiumoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid* sind lösliche kristallisirbare Salze. *Ameisensaures Kupferoxid* kristallisirt in grofsen, sehr regelmäfsigen, durchsichtigen, hellblauen, rhombischen Säulen, welche in der Wärme verwittern.

### *Ameisensaures Quecksilberoxidul und Quecksilberoxid.*

### $FoO_3$, $Hg_2O$ und $FoO_3$, $HgO$.

Feingeriebenes Quecksilberoxid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Ameisensäurehydrat zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die in trockner Luft zu einer weifsen kristallinischen Masse erstarrt. Bei der geringsten Erwärmung zersetzt sich dieses Salz, sowohl trocken als in Auflösung, in freie Ameisensäure, Kohlensäure und Quecksilberoxidulsalz. Eine kalte Auflösung von Quecksilberoxid in wasserhaltiger Säure erstarrt bei gelinder Erwärmung zu einer glimmerähnlichen, glänzenden Kristallmasse von reinem ameisensauren Quecksilberoxidul; sie besteht aus dünnen silberglänzenden, vier- oder sechsseitigen Blättchen von Seidenglanz, die man durch Pressen zwischen Papier in der Leere trocknen kann. Beim Erhitzen dieses Oxidulsalzes, trocken oder in Auflösung, wird es unter einer schwachen Verpuffung in Metall, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt.

4 Atome ameisensaures Quecksilberoxid zerlegen sich bei gelinder Erwärmung in 2 At. ameisensaures Quecksilberoxidul, 1 At. Ameisensäurehydrat, 2 At. Kohlensäure.

| | |
|---|---|
| $C_8\ H_8\ O_{16}\ Hg_4$ = 4 At. ameisensaures Quecksilberoxid geben | |
| $C_4\ H_4\ O_8\ Hg_4$ | 2 At. ameisensaures Quecksilberoxidul |
| $C_2\ H_4\ O_4$ | Ameisensäurehydrat |
| $C_2\ \ O_4$ | 2 At. Kohlensäure. |
| $C_8\ H_8\ O_{16}\ Hg_4$ | |

2 At. ameisensaures Quecksilberoxidul $C_4\ H_4\ O_8\ Hg_4$ zerlegen sich beim Erhitzen in

| | |
|---|---|
| 2 At. Kohlensäure | $C_2\ \ O_4$ |
| 1 At. Ameisensäurehydrat | $C_2\ H_4\ O_4$ |
| 4 At. Metall | $Hg_4$ |
| | $C_4\ H_4\ O_8\ Hg_4$ |

### *Ameisensaures Silberoxid.* $FoO_3$, AgO.

Durch wechselseitige Zersetzung von salpetersaurem Silberoxid mit einem ameisensauren Alkali bilden sich schwerlösliche, weifse, blätterige, glänzende Kristalle, welche sich beim Erwärmen in Metall, Ameisensäurehydrat und Kohlensäure zerlegen.

### *Verbindungen des Formyls mit Chlor.*

Durch die Einwirkung des Chlors auf Methylchlorür und Methyloxid und die der unterchlorigsauren Salze auf Methyloxidhydrat entstehen eine Reihe von Chlorverbindungen des Formyls. Aehnlich wie Ameisensäure als Oxidationsprodukt des Acetyloxids und vieler andern Materien auftritt, können die der Ameisensäure, also dem Oxide des Formyls correspondirenden Chloride, auch durch Zersetzung von andern Substanzen durch Chlor oder durch unterchlorigsaure Salze gebildet werden. *Formylchlorid* ist z. B. ein Zersetzungsprodukt des Chlorals mit Alkalien, es entsteht ferner, wenn Alkohol oder Aceton mit einer Auflösung von unterchlorigsauren Alkalien der Destillation unterworfen werden. Auf eine ähnliche Weise entsteht *Formylbromid* aus dem Bromal und *Formyljodid* durch Zersetzung des *Aethyloxidhydrats* vermittelst einer weingeistigen Lösung von Iod mit Kalihydrat.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür im Sonnenlicht entstehen drei wesentlich von einander verschiedene Produkte, sie sind neuerdings von *Regnault* entdeckt und untersucht worden.

Das Produkt der ersten Einwirkung des Chlors ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 30,5° siedet und deren Dampf ein spec. Gewicht von 2,94 besitzt; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_2\ H_4\ Cl_4$ ausdrückt. Dieser Körper entsteht aus Methylchlorür $C_2\ H_6\ Cl_2$, indem davon 2 At. Wasserstoff hinweggenommen und ersetzt werden durch 2 At. Chlor. Denkt man sich das Chlor ersetzt durch sein Aequivalent von Sauerstoff, so würde man ein Oxid des Formyls haben, welches dem Aldehyd der Acetylreihe correspondirt $C_2\ H_4\ O_2 = C_2\ H_2\ O + H_2\ O$, es würde eine gleiche Zusammensetzung haben mit dem Essigsäurehydrat oder mit dem ameisensauren Methyloxid.

Wenn man auf diese Chlorverbindung aufs neue Chlor einwirken läfst, so geht sie unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Formylchlorid über. Das Formylchlorid entsteht aus dem Methylchlorür durch die Einwirkung von 8 At. Chlor.

$$\begin{matrix} \text{1 At. Me}Cl_2 & C_2H_6Cl_2 \\ \text{8 At. Chlor} & Cl_8 \end{matrix} \Big\} = \Big\{ \begin{matrix} C_2\ H_2\ Cl_6 = \text{1 At. Fo}\ Cl_6 \\ H_4\ Cl_4 = \text{2 At.}\ Cl_2\ H_2 \end{matrix}$$

Aus der andern Verbindung entsteht das Formylchlorid auf ähnliche Art, indem sie mit 4 At. Chlor die nämlichen Produkte liefert.

Die Entstehung des Formylchlorids aus Alkohol, Methyloxidhydrat und Aceton geschieht in Folge eines verwickelten Zersetzungsprozesses. Bei dem Erhitzen einer von diesen Flüssigkeiten mit unterchlorigsaurem Kalk bemerkt man folgende Erscheinungen: es destillirt Formylchlorid über, die rückständige Flüssigkeit enthält ameisensauren Kalk und Chlorcalcium und es schlägt sich eine Verbindung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Kalk in glänzend weifsen kristallinischen Körnern nieder. Der unterchlorigsaure Kalk, der zur Darstellung des Formylchlorids gedient hat, besitzt zu Anfang und zu Ende eine alkalische Reaction, ist derselbe mit Chlor übersättigt gewesen, so erhält man kein Formylchlorid. Man bemerkt bei dieser Darstellung keine Gasentwickelung, namentlich keine freie Kohlensäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Bildung des Formylchlorids auf dem angegebenen Wege direkt aus dem Alkohol erfolgt, vielleicht dafs ihr die Erzeugung von Chloral vorausgeht; da man in dem Formylchlorid nur den vierten Theil des Kohlenstoffs wiedererhält, welcher in dem Alkohol enthalten ist, so lassen sich die folgenden Verhältnisse als Ausdruck für den Vorgang betrachten:

| | |
|---|---|
| 2 At. Alkohol | $C_8\,H_{24}\,O_4$ |
| 8 At. unterchlorigsaurer Kalk | $O_{16}\,Cl_{16}\,Ca_8$ |
| | $C_8\,H_{24}\,O_{20}\,Cl_{16}\,Ca_8$ |

enthalten die Elemente von

| | |
|---|---|
| 1 At. Formylchlorid | $C_2\,H_2\,Cl_6$ |
| 3 At. ameisensauren Kalk | $C_6\,H_6\,O_{12}\,Ca_3$ |
| 5 At. Chlorcalcium | $Cl_{10}\,Ca_5$ |
| 8 At. Wasser | $H_{16}\,O_8$ |
| | $C_8\,H_{24}\,O_{20}\,Cl_{16}\,Ca_8$ |

Bei überschüssigem unterchlorigsaurem Kalk zerlegt sich die Ameisensäure des ameisensauren Salzes in Kohlensäure und Wasser.

Gleiche Atomgewichte ameisensaurer Kalk und unterchlorigsaurer Kalk enthalten die Elemente von 2 At. Kohlensäure, 1 At. Kalk, 1 At. Chlorcalcium und 1 At. Wasser $C_2\,H_2\,O_3,\ CaO + Cl_2\,O,\ CaO = Cl_2\,Ca + C_2\,O_4 + CaO + H_2\,O$. Die Hälfte der Kohlensäure verbindet sich mit dem Kalk des ameisensauren Salzes, die andere Hälfte mit dem freien Kalk.

$^3/_4$ des Kohlenstoffs von 2 At. Alkohol bilden hiernach Ameisensäure oder Kohlensäure und $^1/_4$ des Kohlenstoffs erhält man in dem Formylchlorid wieder.

Die Bildung des Formylchlorids aus Methyloxidhydrat und Aceton bedarf keiner besonderen Erklärung; da 4 Atome Methyloxid die nämlichen Elemente enthalten wie 2 At. Alkohol, da man ferner das Aceton betrachten kann als eine Verbindung von Acetyloxid mit Methyloxid

| | |
|---|---|
| $C_4\,H_6\,O$ | Acetyloxid |
| $C_2\,H_6\,O$ | Methyloxid |
| $C_6\,H_{12}\,O_2$ | = Aceton |

so ergiebt sich auch für dieses die Erklärung von selbst.

Bei der Bildung des Formyljodids zerlegt sich 1 At. Alkohol mit 16 At. Iod und 6 At. Kali in 1 At. Formyljodid, 1 At. ameisensaures Kali, 5 At. Iodkalium und 4 At. Wasser.

| | |
|---|---|
| 1 At. Alkohol | $= C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2\,O \\ H_{10}\,O \end{matrix} \right\}$ |
| 16 At. Iod und 6KO | $O_6\,I_{16}\,K_6$ |
| | $C_4\,H_{12}\,O_8\,I_{16}\,K_6 =$ |

| | |
|---|---|
| = 1 At. Formyljodid | $C_2\,H_2\,I_6$ |
| 1 At. ameisensaures Kali | $C_2\,H_2\,O_4\,K$ |
| 5 At. Iodkalium | $I_{10}\,K_5$ |
| 4 At. Wasser | $H_8\,O_4$ |
| | $C_4\,H_{12}\,O_8\,I_{16}\,K_6$ |

Die Verbindungen des Jods, Broms und Chlors mit Formyl werden durch kaustische Alkalien, obwohl schwierig, zersetzt in ameisensaure Alkalien und in Metallhaloide.

1 At. Formylchlorid giebt mit 4 At. Kali 1 At. ameisensaures Kali und 3 At. Chlorkalium.

| | |
|---|---|
| Fo | 3O + KO ameisensaures Kali |
| $Cl_6$ | 3K Chlorkalium |
| Formylchlorid | Kali |

## *Formylchlorid.*

### Formel: $Fo\,Cl_6$ (*Dumas*).

*Darstellung:* Man kann das Formylchlorid leicht durch Destillation von Chloral mit Barytwasser oder einer dünnen Kalkmilch, wie früher angegeben, gewinnen; die folgende Methode ist aber bequemer: 1 Theil Kalkhydrat vertheilt man mit 24 Th. Wasser und leitet durch diese Kalkmilch Chlorgas, bis der gröfste Theil des Kalkhydrats verschwunden ist, man setzt alsdann eine kleine Quantität Kalkmilch hinzu, so dafs die Flüssigkeit farblos wird und eine alkalische Reaction annimmt; die durch Absetzen klar gewordene Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk mischt man mit $^1/_{24}$ ihres Volumens Weingeist, Methyloxidhydrat oder Aceton, und unterwirft das Ganze nach 24 Stunden der Destillation bei gelinder Wärme. Um das Uebersteigen zu vermeiden, darf die Retorte nur $^2/_3$ von ihrem Volumen an Flüssigkeit enthalten. Das Produkt der Destillation enthält Formylchlorid in Gestalt einer schweren ätherartigen Flüssigkeit mit Weingeist gemischt und in letzterem aufgelöst; man mischt es mit Wasser und rectificirt im Wasserbade. Durch Digestion mit groben Stücken Chlorcalcium und eine neue Destillation mit concentrirter Schwefelsäure wird es vollkommen rein erhalten.

Es ist oben erwähnt worden, das es direkt aus Methylchlorür durch Behandlung mit Chlorgas im Sonnenlicht erhalten werden kann. Auch erhält man es bei Zersetzung einer Auflösung von schwerem Salzäther in Alkohol durch eine weingeistige Auflösung von Kali. Nach dem Zusatz von Wasser scheidet es sich als schwere ölartige Flüssigkeit ab.

*Eigenschaften:* Farblose, ölartige Flüssigkeit von ätherartigem angenehmen Geruch und süfslichem Geschmack, von 1,480 bei 18° spec. Gewicht, siedet bei 60,8°. Mit Wasser erhitzt destillirt es über, wenn das Wasser eine Temperatur von 57,3° angenommen hat; es ist sehr schwer entzündlich und brennt nur in einer Lichtflamme, wodurch ihr Saum grün gefärbt wird. Durch eine Auflösung von Kali in Alkohol wird es in ameisensaures Kali zersetzt. (*Dumas.*) Das spec. Gewicht seines Gases ist 4,1165, es enthält in 100 Th. 88,927 Chlor und 11,073 Formyl. Durch Destillation über concentrirte Schwefelsäure, Kalium oder Kali wird es nicht merklich angegriffen, ebensowenig durch andere Säuren; treibt man seinen Dampf durch eine glühende Glasröhre, so setzt sich Kohle ab, man erhält Salzsäure und einen in langen weifsen Nadeln kristallisirenden Körper.

Mit Chlorgas dem Sonnenlicht ausgesetzt wird es unter Bildung von Salzsäure zersetzt, es entsteht ein Körper, welcher Chlor und Kohlenstoff enthält und nach der Formel $C_2\,Cl_8$ zusammengesetzt ist, er siedet bei 78°, das spec. Gewicht seines Dampfes ist 5,30 (*Regnault*), man kann denselben als Ameisensäure betrachten, worin der Wasserstoff im Radikal und der Sauerstoff beide durch Chlor ersetzt sind.

$$C_2\,Cl_2 + Cl_6$$

In dieser Beziehung besitzt er eine dem anderthalb Chlorkohlenstoff, welcher der Essigsäure entspricht, ähnliche Zusammensetzung. Er wird durch schwache Glühhitze unter Entwickelung von Chlorgas in zwei neue Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor zersetzt, wovon die eine, wie *Regnault* vermuthet, nach der Formel $C_4\,Cl_4$, die andere nach der Formel $C_4\,Cl_4$ zusammengesetzt ist.

### *Formylbromid.*

Formel: Fo $Br_6$ (*Dumas*). Darstellung und Eigenschaften wie bei dem Formylchlorid, nur dafs man anstatt unterchlorigsauren Kalk unterbromigsauren Kalk, und statt des Chlorals Bromal dazu verwendet. Das Formylbromid ist schwerer wie concentrirte Schwefelsäure, spec. Gew. 2,10, weniger flüchtig als das Formylchlorid, und zerlegt sich mit Alkalien bei weitem leichter.

### *Formyliodid.*

Formel: Fo $I_6$ (*Dumas, Mitscherlich*). Entdeckt von *Serullas*, und als Iodkohlenwasserstoff, später als Iodkohlenstoff von ihm beschrieben. Die wahre Zusammensetzung wurde zuerst durch *Dumas* ausgemittelt.

*Darstellung:* Man giefst zu einer gesättigten Auflösung von Iod in Alkohol eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, bis die Iodauflösung farblos geworden ist; ein Ueberschufs von Alkali mufs sorgfältig vermieden werden. Durch gelindes Verdampfen entfernt man den Alkohol, aus dem sich in dem Maafse, als seine Menge abnimmt, das Formyljodid in Kristallen absetzt. Durch Waschen mit Wasser entfernt man das Iodkalium.

*Eigenschaften:* Glänzende gelbe Blätter von schwachem, unangenehmem, anhaltendem Geruch nach Safran, unlöslich im Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Methyloxidhydrat, sublimirbar bei 100°; auf 120° erhitzt zersetzt sich das Formyljodid in Kohle, Iod und Iodwasserstoffsäure. Leicht zersetzbar durch eine weingeistige Lösung von Kali, zersetzbar durch Chlorgas in der Wärme, in Formylchlorid und Iodchlorid. Mit Phosphorchlorid der Destillation unterworfen erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit von 1,96 spec. Gewicht, welche Chlor, Iod und Formyl enthält; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn es mit Quecksilberchlorid destillirt wird.

### *Formylsulfid.*

Formel: Fo $S_3$ (*Bouchardat*)? Durch Destillation von Formyliodid mit 3 Th. Zinnober erhält man eine orangegelbe, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Schwefelsäure, unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, zersetzbar mit Kalihydrat in Schwefelkalium und ameisensaures Kali.

*Formylchlorür?* siehe Seite 833.

### *Zersetzungsprodukte des Methyloxids und seiner Verbindungen mit Haloiden.*

Methyloxidgas, $C_2 H_6 O$, wird nach *Regnault* durch Chlorgas zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einer ölartigen Flüssigkeit, welche bei 105° siedet und nach der Formel $C_2 H_4 Cl_2 O$ zusammengesetzt ist, durch weitere Einwirkung des Chlors scheint sie in eine andere verwandelt zu werden, welche keinen Wasserstoff enthält $C_2 Cl_6 O$. Die Darstellung dieser Materien ist mit grofser Gefahr verbunden, indem zuweilen durch heftige Explosionen der Apparat zertrümmert wird.

Das Verhalten des Chlors zu essigsaurem Methyloxid ist von *Laurent* untersucht worden, aus seinen erhaltenen Resultaten, die sich durch eine seltne Unbestimmtheit und Leichtfertigkeit auszeichnen, läfst sich kein andrer Schlufs ziehen, als dafs hierbei ein oder zwei neue Verbindungen entstehen, welche ölartig sind und Chlor enthalten und die durch Alkalien zersetzt werden; eins der hierbei erzeugten Zersetzungsprodukte schien Ameisensäure zu seyn, ein anderes ist ein ölartiges Liquidum.

Nach *Malaguti* entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxid eine Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung Eigenschaften und Verhalten identisch mit derjenigen ist, die durch Chlor auf ameisensaures Aethyloxid gebildet wird.

## *Chlor und Methyloxidhydrat.*

Leitet man Chlorgas in Methyloxidhydrat bei gewöhnlichem Tageslichte, so wird es mit Wärmeentwickelung und Entzündung absorbirt, welche zuweilen gefahrdrohende Explosionen nach sich zieht. In einem vor Licht vollkommen geschützten Gefäfse läfst sich die Sättigung ohne Unfall vollführen. Gegen das Ende hin erhält man die Flüssigkeit zur Austreibung der Salzsäure ihrem Siedpunkte nahe. Als Resultat der vollkommenen Zersetzung findet man in dem Gefäfse zwei Flüssigkeiten, eine wässerige, welche reich ist an Salzsäure, und eine ölartige schwere Flüssigkeit von beifsendem Geschmack, die mit Alkalien sich in ein ölartiges neues Produkt und in Ameisensäure zu zerlegen scheint. *Kane* fand darin in 100 Theilen 21,94 Kohlenstoff, 1,34 Wasserstoff, 10,82 Sauerstoff und 66 Chlor. Da weder die Natur noch die Quantität seiner Zersetzungsprodukte bekannt sind, so läfst sich keine Formel für seine Zusammensetzung, noch weniger eine Erklärung seiner Bildung geben.

## *Chlor und Methyloxidsalze.*

Durch fortdauernde Einwirkung des *Chlors* auf geschmolzenes *oxalsaures Methyloxid* entsteht eine gelbe rauchende Flüssigkeit, welche bei gelinder Erwärmung farblos wird; der Destillation unterworfen erhält man daraus mehrere flüchtige Produkte, von denen das zuerst übergehende sich in Wasser unter Entwickelung von Kohlensäure, ein anderes unter Entwickelung von Kohlenoxidgas und Abscheidung von Oxalsäure auflöst. Im Rückstand bleibt Oxalsäure und unzersetztes oxalsaures Methyloxid. Nach der Ansicht von *Malaguti* rührt die Entwickelung von Kohlenoxidgas bei gleichzeitiger Abscheidung von Oxalsäure von einer nach der Formel

$$\bar{O} + C_2 Cl_4 + H_2 O$$

zusammengesetzten Verbindung her, in welcher also Oxalsäure, ein Chlorkohlenstoff $Cl_4 C_2$ und Wasser enthalten wäre; durch die Zerlegung des Chlorkohlenstoffs beim Hinzubringen von Wasser würde auf der einen Seite Salzsäure und auf der andern Kohlenoxid gebildet.

Durch die Einwirkung von *Chlor* auf *benzoesaures Methyloxid* entsteht Salzsäure, Methylchlorid und ein ölartiges Liquidum, welches der Destillation unterworfen bei 195° eine Flüssigkeit liefert, welche gröfstentheils aus reinem Benzoylchlorür besteht; es ist begleitet von einer andern Verbindung, die sich bei der Destillation schwärzt; der Rückstand dieser Destillationen enthält Benzoesäure, benzoesaures Methyloxid und benzoesaures Chlorformyloxid, was bei Zersetzung mit Kali Chlorkalium, benzoesaures und ameisensaures Kali liefert.

*Essigsaures Methyloxid* der Einwirkung des *Chlors* bei steigender Temperatur unterworfen, liefert essigsaures Chlorformyloxid. In reinem Zustande stellt es eine farblose ölartige Flüssigkeit dar von 1,25 spec. Gewicht, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von stechendem Essiggeruch und süfslichem hintennach knoblauchartigen Geruch, es siedet bei 145 — 148°, wobei es sich schwärzt; mit Wasser in Berührung zerlegt es sich langsam in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure, mit Alkalien in essig- und ameisensaures Alkali und Chlormetall; seine Formel ist $AcO_3 + C_2H_2 \left\{\begin{matrix} O \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$

## *Chlormethyläther.*

Eine Mischung von Braunstein, Salzsäure und Methyloxidhydrat liefert bei der Destillation eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser farblos wird. (*Aimé.*)

## *Iod, Salpetersäure und Methyloxidhydrat.*

Wenn eine Mischung von Iod, Salpetersäure und Methyloxidhydrat lange Zeit sich selbst überlassen wird, so entstehen gelbe Kristalle. (*Aimé.*)

### *Chlor, Cyan und Methyloxidhydrat.*

Leitet man Chlor durch eine Auflösung von Cyanquecksilber in Methyloxidhydrat, so bildet sich beim Erwärmen eine ölartige Materie, welche schwerer wie Wasser ist. (*Aimé.*) Von den drei so eben beschriebenen Materien sind die Eigenschaften und Zusammensetzung so gut wie unbekannt.

### *Produkte der Destillation des Holzes, welche mit dem Methyloxid in Beziehung zu stehen scheinen.*

In der Untersuchung eines Holzgeistes aus einer Holzessigfabrik in Wattwyl erhielt *J. L.* eine farblose, brennbare Flüssigkeit, welche in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar war, bei 60° siedete und ein spec. Gewicht von 0,864 besafs. Diese Flüssigkeit besafs einen durchdringenden, ätherartigen Geruch, einen pfefferartigen Geschmack; sie brennt mit wenig leuchtender blauer Flamme und löst Chlorcalcium in jedem Verhältnifs zu einer syrupartigen Flüssigkeit auf. Bei der Destillation im Wasserbade kann dieselbe leicht von dem Chlorcalcium wieder getrennt werden. Nach dem Mittel mehrerer von *J. L.* und *L. Gmelin* angestellten Analysen enthält diese Materie in 100 Theilen

| | *J. L.* | | *Kane* | | *L. Gmelin* |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 54,753 | — | 54,88 | — | 55,372 |
| Wasserstoff | 11,111 | — | 11,27 | — | 9,833 |
| Sauerstoff | 34,136 | — | 33,85 | — | 34,795 |

Da man keine Gewifsheit über die Reinheit der analysirten Materie hat, so ist es schwer, eine bestimmte Meinung über die Zusammensetzung derselben auszusprechen. Die Formel $C_4\,H_{10}\,O_2$ kommt den Resultaten der ersteren Analysen, die Formel $C_8\,H_{18}\,O_4$ den Resultaten der letzteren sehr nahe. Nach der ersteren könnte es eine Verbindung seyn von 1 At. Acetyloxidhydrat (Aldehyd) mit 2 At. Methyloxid oder von Methyloxid mit einem dem Acetyloxid correspondirenden Formyloxid.

$$\begin{array}{l} C_6\,H_{18}\,O_3 = 3 \text{ At. Methyloxid} \\ \underline{C_2\,H_2\;\,O \;\;= 1 \text{ At. Formyloxid}} \\ C_8\,H_{20}\,O_4 = 1 \text{ At. Lignon.} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} C_4\,H_8\;\,O_2 & \text{Acetyloxid} \\ \underline{C_4\,H_{12}\,O_2} & \underline{\text{Methyloxid}} \\ C_8\,H_{20}\,O_4 & \end{array}$$

Zu Gunsten dieser Formel spricht der Umstand, dafs der rohe Holzgeist freien Aldehyd enthält, welcher von *Scanlan* durch successive Destillation daraus in reinem Zustande dargestellt worden ist. Diese Beobachtung ist von *Kane, Gregory* und *J. L.* in so fern bestätigt worden, als diese Chemiker durch Sättigung des von *Scanlan* erhaltenen Produktes mit Ammoniakgas kristallisirtes Aldehyd-Ammoniak daraus erhalten haben. Ferner liefert dieser Holzgeist mit Aetzkali in Berührung eine dicke braune Masse, deren Auflösung in Wasser nach Entfernung des freien Holzgeistes durch Destillation von Säuren ähnlich gefällt wird, wie eine Auflösung von Aldehydharz in Alkalien, und nach *Löwig*, *Weidmann* und *Schweitzer* soll derselbe, mit Schwefelsäure und oxalsaurem Kali der Destillation unterworfen, schweflige Säure, oxalsaures Methyloxid und Essigsäure liefern. In 100 Theilen würde der obenerwähnten Formel nach dieser Holzgeist, welchen *L. Gmelin Lignon*, *Schweitzer* und *Weidmann Xylit* nennen, enthalten

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_8$ | — | 611,480 | — | 53,83 |
| $H_{20}$ | — | 124,795 | — | 10,97 |
| $O_4$ | — | 400,000 | — | 35,29 |
| | | 1136,275 | — | 1000 |

Diese Formel giebt etwas weniger Kohlenstoff, als durch die Analyse gefunden wurde, allein da dieser Körper stets von etwas Aceton begleitet ist, welches nahe denselben Siedpunkt wie das Lignon besitzt, so würde sich derselbe damit erklären. Die Versuche von *Löwig*, welcher, wie bemerkt, oxalsaures Methyloxid und Lignon bekam, würden in dieser Beziehung entscheidend seyn, wenn dieser Chemiker das geringste Vertrauen verdiente; sie bedürfen deshalb einer Bestätigung.

Nach der Formel $C_8 H_{18} O_4$ oder $C_{16} H_{36} O_8$ könnte es enthalten ein Gemenge einer Verbindung von Essigsäure mit Methyloxid, entsprechend dem Acetal, mit Aceton.

| | | |
|---|---|---|
| $C_6 H_{18} O_3$ | = | 3 At. Methyloxid |
| $C_4 H_6 O_3$ | = | 1 At. Essigsäure |
| $C_6 H_{12} O_2$ | = | Aceton |
| $C_{16} H_{36} O_8$ | = | Lignon. |

Jedenfalls scheint dieser Körper eine Methyloxidverbindung zu enthalten. Nach *L. Gmelins* Versuchen enthält der Pariser Holzgeist eine Einmischung von Essiggeist, welcher bei der Destillation über Chlorcalcium zuerst übergeht. *Berzelius* hält das Lignon für ein Gemisch von Methyloxidhydrat mit essigsaurem Methyloxid, allein das letztere wird von Chlorcalcium nicht aufgenommen, während das Lignon sich leicht damit verbindet. Dieser Körper bedarf einer gründlicheren Untersuchung.

Die Behauptungen von *Löwig*, dafs die Verbindungen von Methyloxid mit Oxalsäure und andern Säuren bei ihrer Zersetzung mit Alkalien kein Methyloxidhydrat lieferten, so wie seine Angaben über das Verhalten des Kaliums zu Methyloxidhydrat, sind als falsch und unrichtig von *Malaguti* und *Böckmann* widerlegt.

## VII) *Cetyl.* Symb.: Ct.

| | | |
|---|---|---|
| 32 At. Kohlenstoff | = | 2445,92 |
| 66 At. Wasserstoff | = | 411,82 |
| 1 At. Cetyl | = | 2857,74 |

Mit *Cetyl* bezeichnen wir ein hypothetisches Radikal, ähnlich dem Aethyl, welches nach der Formel $C_{32} H_{66}$ zusammengesetzt ist.

Mit 1 Atom Sauerstoff bildet das Cetyl das *Cetyloxid*. Das dem Alkohol entsprechende Hydrat dieses Oxids ist das von *Chevreul* entdeckte *Aethal*. Die chemische Natur des Aethals so wie seine dem Alkohol ähnliche Constitution wurde von *Chevreul* zuerst erkannt und sein Name aus den ersten Sylben von *Aeth*er und *Al*kohol abgeleitet. Die Untersuchungen von *Dumas* und *Peligot* haben die Richtigkeit von *Chevreuls* Ansicht ausser Zweifel gestellt, sie stellten das Cetylchlorür und das doppeltschwefelsaure Cetyloxid dar und gaben die erste rationelle Formel über die Zusammensetzung des Wallraths, des einzigen Körpers, in welchem man das Cetyloxid bis jetzt angetroffen hat; der *Wallrath* ist eine Verbindung von 2 At. margarinsaurem Cetyloxid mit 1 At. ölsaurem Cetyloxid (siehe Margarinsäure und Oelsäure).

### *Aethal.*

*Cetyloxidhydrat.* Formel: $C_{32} H_{66} O + aq = CtO + aq$.

*Darstellung:* Gleiche Theile Wallrath und Kalihydrat werden mit ihrem gleichen Gewicht Wasser mehrere Tage bei 50—90° digerirt, die gebildete Seife durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Fettmasse, ein Gemenge von Margarinsäure, Oelsäure und Aethal, nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser mit überschüssigem Barytwasser gekocht, wodurch unlöslicher öl- und margarinsaurer Baryt gebildet wird, aus denen kalter Alkohol das Aethal auszieht; durch Entfernung des Alkohols durch Verdampfen und durch Lösung des Rück-

standes in Aether scheidet man die letzten Spuren der beigemischten Barytsalze. Nach der Verdampfung des Aethers bleibt reines Aethal. (*Chevreul.*) Nach *Dumas* und *Peligot* setzt man geschmolzenem Wallrath Kalihydrat in grobem Pulver unter beständigem Umrühren zu, wo die Verbindung leicht und schnell und unter Wärmeentwickelung vor sich geht. Sobald die Masse vollkommen fest geworden ist, behandelt man sie zuerst mit Wasser und zersetzt die gebildeten Seifen durch überschüssige verdünnte kochende Salzsäure; die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende ölartige Schicht wird mit Kalihydrat zum zweitenmal wie oben behandelt, wodurch der Rest des unzersetzt gebliebenen Wallraths vollkommen verseift wird. Man behandelt die Masse aufs neue mit Wasser und kochender Salzsäure, und digerirt nun das Gemenge von Oelsäure, Margarinsäure und Aethal mit Kalkmilch, es entsteht ein Gemenge von Aethal mit ölsaurem und margarinsaurem Kalk, was nach dem Austrocknen an kalten Alkohol das Aethal abgiebt. Das durch Verdampfen des Alkohols erhaltene Aethal reinigt man durch Auflösung in Aether und durch Destillation nach der Verdampfung des Aethers.

*Eigenschaften:* Weifse, feste, kristallinische Masse, über 48° schmelzend, bei 48° erstarrend, beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern, aus der heifsen Auflösung in Alkohol in kleinen Blättchen kristallisirend, leicht verdampfbar für sich oder mit Wasserdämpfen, unzersetzt destillirbar, geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, verbrennt an der Luft erhitzt wie Wachs, unlöslich im Wasser, mischbar im geschmolzenen Zustande mit warmem Alkohol in allen Verhältnissen, leicht löslich in Aether. Zersetzbar durch Salpetersäure, bildet in gelinder Wärme mit concentrirter Schwefelsäure saures schwefelsaures Cetyloxid, geht im reinen Zustande keine Verbindung ein mit Alkalien.

## *Cetylchlorür.*

Formel: $C_{32}\,H_{66}\,Cl_2 = Ct\,Cl_2$.

Gleiche Volumtheile Aethal und Phosphorchlorid $P_2\,Cl_{10}$ in einer Retorte gemengt entwickeln unter starker Erhitzung und Schmelzung eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, bei weiterer Erwärmung destillirt Phosphorchlorür, Phosphorchlorid und zuletzt Cetylchlorür in der Form eines ölartigen Liquidums über, was sich durch Behandlung mit kaltem, zuletzt mit siedendem Wasser von den Chloriden des Phosphors, obwohl schwierig, befreien läfst. In der Retorte bleibt Phosphorsäure und phosphorsaures Cetyloxid zurück. Es ist zweckmäfsig, das erhaltene Cetylchlorür einer zweiten Behandlung mit Phosphorchlorid zu unterwerfen, um einer Abwesenheit von beigemischtem Aethal gewifs zu seyn. Die Eigenschaften dieses Körpers haben die Entdecker nicht näher angegeben. Zwei Analysen gaben in 100 Theilen

| | Theorie | | Versuch | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 74,1 | — | 74,3 | — | 73,67 |
| Wasserstoff | 12,4 | — | 12,2 | — | 12,32 |
| Chlor | 13,5 | — | 12,5 | — | 13,7o |

*Schwefelsaures Cetyloxid;* $2SO_3,\,C_{32}\,H_{66}\,O + aq$. Diese Verbindung ist unbekannt.

## *Schwefelsaures Cetyloxid-Kali.* $2SO_3,\,C_{32}\,H_{66}\,O,\,KO$.

Aethal und Schwefelsäurehydrat vereinigen sich mit einander bei gelinder Erwärmung im Wasserbade. Wird die erhaltene Verbindung in Alkohol gelöst und eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol bis zur Neutralisation zugesetzt, so scheidet sich schwefelsaures Kali ab, schwefelsaures Cetyloxid-Kali und freies Aethal bleiben gelöst. Die bei der Verdampfung des Alkohols erhaltenen Kristalle liefern nach mehrmaliger Kristallisation, mit Aether ausgewaschen, welcher das Aethal löst, reines

schwefelsaures Cetyloxid-Kali in dünnen, vollkommen weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen. Ausser der Zusammensetzung sind von diesem Salze keine näheren Eigenschaften bekannt. *Dumas* und *Peligot* erhielten in 100 Theilen:

| | Theorie. | | Versuch. |
|---|---|---|---|
| schwefelsaures Kali | 23,9 | — | 24,0 |
| Schwefelsäure | 11,0 | — | 53,1 |
| Kohlenstoff | 53,7 | — | 53,1 |
| Wasserstoff | 9,0 | — | 9,1 |
| Sauerstoff | 2,4 | — | 2,1 |
| | 100,0 | | 100,0 |

## *Zersetzungsprodukt des Cetyloxidhydrats.*

### *Ceten.* Formel: $C_{32}H_{64}$.

Zersetzungsprodukt des *Aethals* durch wasserfreie Phosphorsäure.

*Darstellung:* Aethal wird mit wasserfreier Phosphorsäure mehrmals der Destillation unterworfen, wo Ceten übergeht, was in Folge einer Bildung und Entziehung von 2 At. Wasser gebildet wird.

*Eigenschaften:* Farblose, ölartige Flüssigkeit, macht auf Papier Fettflecke, unlöslich im Wasser, leicht mischbar mit Alkohol und Aether, entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend. Siedpunkt nahe bei 275°, das spec. Gewicht seines Dampfes ist 7,843 (gefunden durch den Versuch 8,007), wornach es in 1 Volum enthält:

| | |
|---|---|
| 8 Vol. Kohlenstoff | = 6,7423 |
| 16 Vol. Wasserstoff | = 1,1008 |
| 1 Vol. Ceten | = 7,8431 |

## VIII) *Amyl.* Symb.: Ayl.

| | |
|---|---|
| 10 At. Kohlenstoff | = 764,35 |
| 22 At. Wasserstoff | = 137,27 |
| 1 At. Amyl | = 901,62 |

Mit *Amyl* bezeichnen wir das hypothetische Radikal einer Reihe von Verbindungen, von denen das Hydrat seines Oxids unter dem Namen *Fuselöl* der Kartoffeln lange bekannt ist. Seine Zusammensetzung wurde zuerst von *Dumas* ausgemittelt, seine chemischen Eigenschaften hingegen von *Cahours* näher erforscht. Die bis jetzt dargestellten Verbindungen des Amyls sind folgende:

Amyl = $C_{10}H_{22}$ = Ayl.
AylO = $C_{10}H_{22}O$ = Oxid, unbekannt.
AylO + aq = $C_{10}H_{22}O + H_2O$ = Fuselöl.
$AylCl_2$ = $C_{10}H_{22}Cl_2$ = Chlorür.
$AylBr_2$ = $C_{10}H_{22}Br_2$ = Bromür.
$AylI_2$ = $C_{10}H_{22}I_2$ = Iodür.
$2SO_3$, AylO + aq = saures schwefelsaures Amyloxid.
$2SO_3$, AylO + BaO = schwefelsaurer Amyloxid-Baryt.

### *Amyloxidhydrat.* Formel: $C_{10}H_{22}O + H_2O$.

Von *Scheele* zuerst in dem Branntwein beobachtet. Von *Pelletier*, *Dumas* und *Cahours* genauer untersucht.

*Darstellung:* Zu Ende der Destillation des Kartoffelbrantweins geht eine weifslich trübe Flüssigkeit über, aus der sich in der Ruhe alkohol-

und wasserhaltiges Amyloxidhydrat absetzt. Das rohe Oel enthält über die Hälfte von seinem Gewichte an beiden Substanzen, es siedet bei 85—90°. Um es rein zu erhalten schüttelt man es mehrmals mit Wasser, stellt es mit Chlorcalcium zusammen und unterwirft es der Destillation. Wenn der Siedpunkt bis auf 132° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage. Was von da an übergeht, ist rein. (*Cahours.*)

*Eigenschaften:* Farbloses, öläbnliches, sehr flüssiges Liquidum, von starkem, anfänglich nicht unangenehmen, später aber höchst ekelhaften, widrigen Geruch; der eingeathmete Dampf bewirkt Brustbeengung, Erbrechen und reizt zum Husten; von scharfem, brennendem Geschmack; entzündlich, mit blauweifser Flamme verbrennend; es siedet bei 132° bei 761 Mill. Druck, sein sp. Gewicht ist 0,8124 bei 15°, bei — 19 bis 20° wird es fest und kristallinisch blätterig. Auf Papier macht es Fettflecken, welche durch Verdampfen verschwinden, in lufthaltenden Gefäfsen aufbewahrt nimmt es eine saure Reaction an. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, dem es seinen Geruch mittheilt, mischbar in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol, flüchtigen und fetten Oelen und concentrirter Essigsäure, es löst Phosphor, Schwefel und Iod ohne bemerkbare Veränderung auf; auf ähnliche Art vermischt es sich mit Kali und Natronhydrat. Absorbirt reichlich Chlorwasserstoffsäure unter Wärmeentwickelung. Mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe, hierbei entsteht saures schwefelsaures Amyloxid. Durch Salpetersäure und Chlor wird es zersetzt. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man eine flüssige, ölartige Kohlenwasserstoffverbindung.

### *Amylbromür.* Formel: Ayl $Br_2$ (*Cahours.*)

*Darstellung* wie Amyljodür. *Eigenschaften:* Farblose, flüchtige, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, von scharfem Geschmack und stechendem knoblauchartigen Geruch. Unveränderlich an der Luft und im Lichte, destillirbar ohne Zersetzung, schwerentzündlich, mit grüngesäumter rufsender Flamme verbrennend; durch wässerige kaustische Alkalien wird sie schwierig, leicht durch alkoholische Auflösungen dieser Körper zersetzt. Mischbar mit Alkohol und Aether.

### *Amyliodür.* Formel: Ayl $I_2$ (*Cahours.*)

*Darstellung:* Eine Mischung von 8 Th. Iod, 15 Th. Amyloxidhydrat und 1 Th. Phosphor unterwirft man der Destillation bei gelinder Wärme. Das erhaltene Produkt wird durch Waschen mit Wasser, Digestion mit Chlorcalcium und wiederholte Destillationen gereinigt.

*Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, von stechendem Geschmack und knoblauchartigem Geruch; im Dunkeln läfst es sich ohne Veränderung aufbewahren, im Lichte nimmt es eine rothgelbe Farbe an; es siedet bei 120° bei 761 Millim. Druck, schwer entzündlich mit rother Flamme brennend, verhält sich gegen Alkalien wie das Amylbromür. Nach dem spec. Gewicht seines Dampfes (gefunden 6,675) enthält dieser Körper in 1 Volum:

| | | |
|---|---|---|
| $2\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoff | = | 2,10697 |
| $5\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff | = | 0,37840 |
| $\frac{1}{2}$ Vol. Iod. | = | 4,35055 |
| 1 Vol. Amyliodür | = | 6,83592 |

### *Saures schwefelsaures Amyloxid.*

Wenn man schwefelsauren Amyloxid-Baryt in Wasser gelöst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vorsichtig von dem Baryt befreit, so erhält man saures schwefelsaures Amyloxid in Auflösung, welches sich an der Luft und im leeren Raume bis zur Syrupconsistenz abdampfen läfst, woraus man zuweilen diese Verbindung in sehr feinen Nadeln kristallisirt erhält.

Das saure schwefelsaure Amyloxid bildet mit Basen ohne Ausnahme lösliche Doppelverbindungen; wird die wässerige Auflösung erhitzt, so zersetzt sie sich in Schwefelsäure, die jetzt durch Barytsalze angezeigt wird, und in Amyloxidhydrat, was sich als Oelschicht abscheidet.

### *Schwefelsaures Amyloxid-Kali.*

Formel des kristallisirten Salzes: $2SO_3$, AylO, KO. Man erhält es durch Zersetzung des schwefelsauren Amyloxid-Baryts mit kohlensaurem Kali und Abdampfen bis zur Kristallisation.

*Eigenschaften:* Feine concentrisch gruppirte, farblose Nadeln oder Schuppen, sehr löslich in Wasser und Alkohol, von sehr bitterem Geschmack.

### *Schwefelsaurer Amyloxid-Baryt.*

Formel des kristallisirten Salzes: $2SO_3$, AylO, BaO + 3aq; bei 100° getrocknet: $2SO_3$, AylO, BaO + 2aq.

*Darstellung:* Gleiche Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure und Amyloxidhydrat werden mit einander gemischt, wo die Verbindung mit Erhitzung und Färbung aber ohne Entwickelung von schwefliger Säure vor sich geht. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt erhält man unauflöslichen schwefelsauren Baryt und schwefelsauren Amyloxidbaryt, welcher durch Thierkohle entfärbt und bis zur Kristallisation abgedampft wird.

*Eigenschaften:* Perlmutterglänzende, farb- und geruchlose Blättchen von bitterem Geschmack, leichtlöslich in Wasser, in heifsem Alkohol leichter wie in kaltem, wenig in Aether löslich. Durch Sieden der wässerigen Auflösung wird sie zersetzt in Amyloxidhydrat, freie Schwefelsäure und schwefelsauren Baryt. Bei 200° wird es zersetzt.

Das saure schwefelsaure Amyloxid bildet mit Kalk und Bleioxid ähnliche Doppelverbindungen. Die Formel der Bleioxidverbindung ist $2SO_3$, AylO, PbO + 2aq; die der Kalkverbindung $2SO_3$, AylO, CaO + 2aq. Die letztere scheint in kaltem Wasser leichter löslich zu seyn wie bei Siedhitze, wo sie sich trübt. Beide in Auflösung erwärmt zersetzen sich wie die Barytverbindung.

### *Zersetzungsprodukte des Amyloxidhydrats.*

a) *Durch wasserfreie Phosphorsäure.* Bei wiederholter Destillation über wasserfreie Phosphorsäure wird das Amyloxidhydrat zersetzt, man erhält eine sauerstofffreie farblose Flüssigkeit, welche leichter wie Wasser ist und einen eigenthümlich aromatischen Geruch besitzt, sie siedet bei 160° (*Cahours* gab ihr den Namen *Amylen*), und nach dem spec. Gewicht ihres Dampfes, welches nach dem Versuch 5,061 (Rechnung 4,90) ist, enthält 1 Volum:

| | |
|---|---|
| 5 Vol. Kohlenstoff | = 4,2139 |
| 10 Vol. Wasserstoff | = 0,6880 |
| 1 Vol. Amylen | = 4,9019 |

Die procentische Zusammensetzung ist dieselbe wie die des *Hydracetyls.*

b) *Durch Chlor.* Amyloxidhydrat wird durch Chlor unter Schwärzung und Salzsäureentwickelung zersetzt. Die Verbindung, welche man nach vollendeter Einwirkung des Chlors erhält, stellt eine braune ölartige Flüssigkeit dar, schwerer wie Wasser; mit Wasser und einer Auflösung von kohlensaurem Natron gewaschen verliert sie ihre saure Reaction, sie siedet bei 180°, ist unlöslich im Wasser und alkalischen Lösungen, leicht in Alkohol und Aether; die letzteren Auflösungen bringen anfänglich in salpetersaurem Silberoxid keinen Niederschlag hervor, bei längerem Zusammenstehen bildet sich hingegen Chlorsilber. Die folgende procentische Zusammensetzung dieses Körpers wurde in zwei Analysen gefunden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 44,17 | — | 44,28 |
| Wasserstoff | 6,10 | — | 6,00 |
| Sauerstoff | 11,35 | — | 11,34 |
| Chlor | 38,38 | — | 38,38 |
| | 100,00 | | 100,00 |

Andere Verbindungen oder Zersetzungsprodukte des Amyloxids sind nicht bekannt.

## IX) *Glyceryl.* Symb.: Gl.

| | | |
|---|---|---|
| 6 At. Kohlenstoff | = | 458,61 |
| 14 At. Wasserstoff | = | 87,35 |
| 1 At. Glyceryl | = | 545,96 |

Unter dem Namen *Glycerin* kennt man längst das Hydrat eines in der Natur fertig gebildeten, sehr häufig verbreiteten, organischen Oxids, welches in Verbindung mit den mannigfaltigsten Säuren die fetten und trocknenden nicht flüchtigen Oel- und Talgarten bildet.

Mit *Glyceryl*, $C_6 H_{14}$, bezeichnen wir das Radikal dieses Oxids.

*Glyceryloxid* ist die Verbindung dieses Radikals mit 5 At. Sauerstoff, $C_6 H_{14} O_5$; beide sind bis jetzt nur in Verbindung mit Wasser oder Säuren bekannt.

*Glyceryloxidhydrat*, $C_6 H_{14} O_5 + aq$, ist der von *Scheele* entdeckte *Oelzucker*, das sog. *Principe doux des huiles*. Die grofse Verbreitung dieses Körpers ist von *Chevreul* und seine wahre Natur von *Chevreul* und *Pelouze* ins Klare gestellt worden.

### *Glyceryloxidhydrat.* Formel: $C_6 H_{14} O_5 + aq$. (*Chevreul, Pelouze.*)

*Vorkommen* und *Darstellung:* Das Glyceryloxidhydrat ist in den *fetten Oelen* und *Talgarten* in Verbindung mit *Oelsäure*, *Talgsäure* und *Margarinsäure* enthalten, und wird daraus abgeschieden, wenn diese letzteren mit Wasser und starken Basen, die sich mit den Säuren verbinden, eine Zeitlang im Sieden erhalten werden. Nach der Zersetzung des talgsauren, ölsauren etc. Alkali's mit Weinsäure oder Schwefelsäure bleibt das Glyceryloxidhydrat neben einem Kalisalz im Wasser gelöst, während die Säuren abgeschieden werden. Durch Verdampfung der Auflösung und Behandlung des Rückstandes mit kaltem Alkohol scheidet man das Glyceryloxidhydrat, was sich im Alkohol löst, von dem Kalisalz, was darin unlöslich ist.

Am bequemsten, in gröfster Menge und sehr rein erhält man diese Verbindung durch Verseifung des Olivenöls vermittelst Bleioxid und wenig Wasser, wo in dem Wasser das Glyceryloxidhydrat gelöst bleibt, was man von dem aufgenommenen Bleioxid durch Schwefelwasserstoffsäure trennt. Durch Behandlung mit Kohle wird es farblos erhalten. Durch Entfernung des Wassers durch Verdampfung, zuletzt im leeren Raume über Schwefelsäure erhält man es rein und wasserfrei.

*Eigenschaften:* Farbloser oder schwach gelblich gefärbter, geruchloser Syrup, von 1,252 bis 1,27 (*Chevreul*) spec. Gewicht, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, von sehr süfsem Geschmack, unlöslich in Aether, mit Wasserdämpfen sich in geringer Menge verflüchtigend; wird durch Hitze zerstört, nicht destillirbar, an der Luft erhitzt brennt es mit leuchtender Flamme; durch Salpetersäure wird es in Kleesäure, durch Manganhyperoxid und Schwefelsäure in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt; fällt beim Kochen mit schwefelsaurem Kupferoxid metallisches Kupfer.

Die wässerige Auflösung hält sich unverändert in offenen oder verschlossenen Gefäfsen; ist nicht gährungsfähig.

Es verbindet sich mit Schwefelsäurehydrat zu saurem schwefelsaurem Glyceryloxid und geht Verbindungen ein mit Kali und Baryt, löst in der Wärme Bleioxid, alle zerfliefslichen Salze, schwefelsaures Kali, -Natron, -Kupferoxid, salpetersaures Silberoxid und -Kali.

Glyceryloxidhydrat wird durch Brom und Chlor zersetzt; das Brom löst sich darin unter Erhitzung auf, beim Erwärmen und Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine schwere ölartige Flüssigkeit ab von ätherartigem angenehmem Geruch, welche löslich in Aether und Alkohol ist. Die wässerige Flüssigkeit enthält Bromwasserstoffsäure.

Chlorgas mit Glyceryloxidhydrat in Berührung wird davon unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einem weifsen, festen, flockigen Körper, von ätherartigem Geruch und saurem, bitterem, zusammenziehendem Geschmack absorbirt.

### *Saures schwefelsaures Glyceryloxid.* $2SO_3$, $C_6H_{14}O_5$ + aq.

*Bildung:* Concentrirte Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Gewichts Glyceryloxidhydrat in Berührung gebracht, verbindet sich damit unter beträchtlicher Erhitzung ohne Färbung. Dieses saure Salz entsteht ebenfalls beim Behandeln aller Oele und Talgarten mit concentrirter Schwefelsäure. (*Pelouze, Fremy.*)

*Darstellung:* Eine Auflösung von schwefelsaurem Glyceryloxid-Kalk wird vorsichtig zur Entfernung des Kalks mit verdünnter Kleesäure gefällt.

*Eigenschaften:* Sehr saure Flüssigkeit, welche Baryt-, Blei- und Kalksalze nicht fällt, die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zersetzt und bei gelindem Erwärmen oder beim Aufbewahren in Glyceryloxidhydrat und freie Schwefelsäure zersetzt wird.

Das saure schwefelsaure Glyceryloxid giebt mit Basen neutralisirt lösliche Doppelsalze; die Verbindungen mit Kalk und Baryt sind leichtlöslich, kristallisirbar, ihre Auflösungen werden bei Siedhitze leicht zersetzt in schwefelsaure Metalloxide und Glyceryloxidhydrat.

### *Schwefelsaurer Glyceryloxid-Kalk.*

Formel: $2SO_3$, $C_6H_{14}O_5$, CaO (*Pelouze*).

*Darstellung:* Beim Sättigen einer mit Wasser verdünnten Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Glyceryloxidhydrat, mit kohlensaurem Kalk erhält man nach dem Entfernen des gebildeten schwefelsauren Kalks und Abdampfen eine syrupähnliche Flüssigkeit, aus der in der Kälte der schwefelsaure Glyceryloxid-Kalk in farblosen prismatischen Nadeln sich absetzt, welche durch neue Kristallisationen gereinigt werden.

*Eigenschaften:* Farblose Blättchen oder Nadeln, löslich in ihrem halben Gewicht Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether; die wässerige Auflösung besitzt einen bitteren Geschmack. Zwischen 140—150° wird er zersetzt unter Ausstofsung eines unangenehm riechenden, die Augen reizenden Dampfes und unter Rücklassung eines Gemenges von Kohle mit schwefelsaurem Kalk.

Das schwefelsaure Glycerylbleioxid besitzt nach *Pelouze* eine dem Kalksalz ähnliche Zusammensetzung.

---

Es ist wahrscheinlich, dafs das Glyceryloxid in Verbindung mit andern als fetten Säuren in der Natur vorkommt, und diese Verbindungen verdienen aufgesucht zu werden. *Benzoesaures Glyceryloxid* besitzt z. B. die Zusammensetzung des Picrotoxins etc. Mannit und Glyceryloxid sind den Formeln nach Oxide des nemlichen Radikals etc. etc.

## *Verbindungen unbekannter Radikale.*

In der vorhergehenden Abtheilung sind alle Verbindungen zusammengestellt, welche mit einander in einer bestimmten Beziehung entweder auf ihre Bildung oder Zusammensetzung stehen; in der folgenden werden diejenigen organischen Materien abgehandelt werden, über deren Radikal bis jetzt keine Untersuchungen vorliegen.

Diese Verbindungen werden in der Reihe abgehandelt, wie sie in ihrer Zusammensetzung auf einander folgen, in der Art, dafs durch die Anzahl der Atome, die sie in einem Aequivalent enthalten, eine zunehmende Reihe gebildet wird. Auf diejenigen Säuren, welche in einem Atom drei Aequivalente enthalten, auf die dreibasischen, folgen die zweibasischen und zuletzt die einbasischen Säuren. Die beiden ersteren Klassen zerlegen sich durch den Einflufs der Wärme und geben zur Entstehung von Pyrogensäuren mehrentheils Veranlassung; diese werden als Zersetzungsprodukte derselben abgehandelt werden.

Manche von diesen Verbindungen sind Erzeugnisse der Oxidation von andern nicht sauren Substanzen, diese sollen gleichzeitig nach diesen Säuren beschrieben werden, so dafs also im Ganzen die Anordnung in der ersten Abtheilung befolgt wird, in der Art, dafs alle mit einander in Beziehung stehenden Substanzen gruppenweise sich zusammengestellt finden.

### *Meconsäure.*

*Dreibasische Säure.* Symb.: $\overline{Me}$.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{14}\,H_2\,O_{11} = \overline{Me}$.

Formel der bei 100° getrockneten: $C_{14}\,H_2\,O_{11} + 3H_2O = \overline{Me} + 3aq.$

Formel der kristallisirten: $C_{14}\,H_2\,O_{11} + 3H_2O + 6aq = \overline{Me} + 9aq.$

*Seguin* machte zuerst die Beobachtung, dafs ein Opiumaufgufs die Fähigkeit besitze, Eisenoxidsalze blutroth zu färben. *Sertürner* stellte zuerst die Meconsäure aus dem meconsauren Baryt mit Schwefelsäure dar, welche nach ihm durch Sublimation rein erhalten wurde. *Robiquet* zeigte 1832 den Unterschied der sublimirten von der in dem Opium enthaltenen Säure, er bewies die Eigenthümlichkeit der letzteren und entdeckte die Komensäure.

*Darstellung:* Reines meconsaures Kali wird in 16 — 20 Theilen warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 2 — 3 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt, wo Meconsäure gemengt mit saurem meconsaurem Kali nach dem Erkalten kristallisirt, die erhaltenen Kristalle werden zum zweitenmal auf dieselbe Weise behandelt, bis sie nach dem Glühen auf einem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen. Kochen mit freien Mineralsäuren so wie Filtriren der Auflösung durch Papier mufs gänzlich vermieden werden.

*Eigenschaften:* Weifse perlmutterglänzende Schuppen oder Blätter, weich im Anfühlen, von saurem zusammenziehendem Geschmack, verliert in der Wärme 20,5 — 21,5 p. c. = 6 At. Kristallwasser, wobei die Kristalle matt und undurchsichtig werden. Sie ist schwerlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Durch Sieden ihrer gesättigten Auflösung färbt sie sich gelb, später dunkelbraun, es entsteht hierbei Kohlensäure, Oxalsäure, Komensäure und eine dunkelbraune Materie; sie nimmt in Berührung mit Papier (eisenhaltigem) eine röthliche Farbe an und zerlegt sich mit kochender Salzsäure unter Aufbrausen in Kohlensäure und Komensäure. Wenn man versucht, eine gefärbte Meconsäure durch Kohle zu entfärben, so erleidet man einen beträchtlichen Verlust, insofern eine sehr be-

deutende Menge davon mit der Kohle verbunden bleibt, die sich davon nur durch eine alkalische Lauge trennen läfst. Beim trocknen Erhitzen für sich fängt sie bei 120° an sich zu zerlegen, es entweicht kohlensaures Gas, Wasser, und es bleibt Komensäure gemengt mit einer grauen oder braunen unlöslichen Substanz in geringer Menge; bei hoher Temperatur zersetzt sich die Komensäure, es sublimirt Pyromeconsäure.

Die Meconsäure ist schwierig zersetzbar durch Schwefelsäure, sie wird leicht und mit grofser Heftigkeit beim Erhitzen mit Salpetersäure zerlegt. In heifser verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit Aufbrausen, aus der Auflösung kristallisirt Komensäure. Mit Kalilauge im Ueberschufs erwärmt zersetzt sie sich vollständig in Oxalsäure, Kohlensäure und eine braune Materie.

Eine Auflösung von einem Eisenoxidsalz wird durch Meconsäure blutroth gefärbt, ohne einen Niederschlag zu geben.

Die Meconsäure ist im Alkohol löslich.

### *Meconsäure und Metalloxide.*

Die Meconsäure vereinigt sich mit den Basen zu den meconsauren Salzen. In diesen Salzen werden ein, zwei oder drei Atome Hydratwasser ersetzt durch 1, 2 oder 3 Aequivalente von Metalloxiden.

Die Formeln für die meconsauren Salze sind (MO bedeutet 1 Aeq. Metalloxid):

| einbasische Salze | zweibasische Salze | dreibasische Salze |
|---|---|---|
| $\overline{Me}, \left.\begin{matrix}MO\\2H_2O\end{matrix}\right\}$ | $\overline{Me}, \left.\begin{matrix}2MO\\H_2O\end{matrix}\right\}$ | $\overline{Me}, 3MO$ |

Von den dreibasischen Salzen ist nur ein Silbersalz untersucht.

Alle löslichen ein- und zweibasischen meconsauren Salze reagiren sauer, die löslichen dreibasischen besitzen eine alkalische Reaction; sie werden ohne Entwickelung von Pyromeconsäure durch trockne Destillation zerstört.

Die zwei- und einbasischen meconsauren Alkalien und alkalischen Erden sind schwerlöslich im Wasser, die dreibasiscben lösen sich leichter.

*Meconsaures Ammoniumoxid.* Die Meconsäure bildet mit Ammoniak neutralisirt zwei kristallisirbare Verbindungen, welche beide eine saure Reaction besitzen. Mit Ammoniak übersättigt entsteht dreibasisches meconsaures Ammoniumoxid von gelber Farbe.

*Meconsaures Kali;* $\overline{Me}$, 2KO, aq. Unreine, aus dem Kalksalz erhaltene Meconsäure erhitzt man mit Wasser und setzt bis zur Erscheinung einer gelblich grünen Farbe Kalilauge zu. Der erhaltene Brei wird mit etwas Wasser bis zur Auflösung erhitzt und erkalten gelassen, wo die concentrirte Flüssigkeit zu einem festen Brei gesteht, den man auspreſst und durch neue Kristallisation reinigt.

Farblose seidenglänzende Nadeln oder Blättchen, schwerlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Durch Zusatz von Kalihydrat zu der Auflösung dieses Kalisalzes entsteht dreibasisches meconsaures Kali von gelblicher Farbe. Löst man dieses Salz in Kalilauge von 1,3 spec. Gew. bei Siedhitze auf, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem Brei von Kristallen von neutralem oxalsaurem Kali, sie enthält neben demselben kohlensaures Kali und eine dunkelrothbraune, färbende Materie. Wird die kalt gesättigte Auflösung mit wenig Salzsäure versetzt, so schlägt sich einbasisches meconsaures Kali in feinen glänzenden Nadeln nieder, $\overline{Me}$, KO, $2H_2O$, dem durch wiederholte Auflösung und Zusatz von Salzsäure alles Kali vollständig entzogen werden kann.

*Meconsaures Natron.* Die Meconsäure verhält sich gegen Natron wie gegen Kali, indem sie damit drei den meconsauren Kalisalzen ähnliche Natronsalze bildet.

*Meconsaurer Kalk;* $\overline{Me}$, CaO, 2$H_2O$ + aq. Dieses Salz erhält man aus dem Opiumauszug, aus welchem durch vorangegangene Fällung mit löslichen Basen die unlöslichen Alkaloide geschieden worden sind. Man versetzt die concentrirte rückständige Flüssigkeit von der Darstellung des Morphins, nachdem man sie vorher mit Salzsäure genau gesättigt oder mit Essigsäure schwach übersättigt hat, mit einer Auflösung von Chlorcalcium und überläſst sie der Ruhe. Meistens entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein kristallinischer Niederschlag von meconsaurem Kalk, von brauner Farbe, welcher gewöhnlich zur Darstellung der Meconsäure benutzt wird; er enthält meistens eine gewisse Menge schwefelsauren Kalk, von dem man denselben durch Aufkochen mit 20 Theilen Wasser, dem man etwas freie Salzsäure zusetzt, und Kristallisation trennt. Beim Erkalten der heiſs gesättigten Auflösung erhält man gypsfreie, wiewohl gefärbte, braunglänzende Blätter, denen durch wiederholte Kristallisation aus heiſsem Wasser, welches Salzsäure enthält, zuletzt aller Kalk vollkommen entzogen wird, so daſs das Endresultat dieser Zersetzung kristallisirte unreine Meconsäure ist. Eine kalt gesättigte Auflösung von zweifach basisch meconsaurem Kali bringt in einer Auflösung von Chlorcalcium keine Trübung hervor. Durch Fällung von reinem zweifach basischem meconsaurem Kali mit Chlorcalcium erhält man bei concentrirten heiſsen Lösungen einen weiſsen Niederschlag, der sich in 20 Th. siedendem Wasser bei Zusatz von etwas Salzsäure löst und daraus in glänzenden, weiſsen, farblosen Blättchen als einfach basisches Salz kristallisirt. Eine mit Ammoniak übersättigte Lösung des Kalisalzes giebt mit Chlorcalcium einen gelatinösen, gelblichen Niederschlag von zweifach basischem meconsaurem Kalk, $\overline{Me}$, 2CaO, 3aq.

*Meconsaurer Baryt;* $\overline{Me}$, 2BaO, $H_2O$. Schwer in Wasser lösliches Salz, leicht löslich in einem Ueberschuſs von Barytwasser mit gelber Farbe.

*Meconsaure Bittererde.* Eine Auflösung von Meconsäure mit Magnesia alba gekocht bildet mit der Bittererde ein im Wasser schwerlösliches Salz, was durch Zusatz von Säure leicht löslich wird. Das Salz mit saurer Reaction kristallisirt in glänzenden, durchsichtigen, platten Nadeln.

*Meconsaures Eisenoxidul;* $\overline{Me}$, 2FeO, aq. Farbloses, leichtlösliches Salz, welches an der Luft, schneller beim Zusammenbringen mit Salpetersäure, roth wird.

*Meconsaures Eisenoxid;* $\overline{Me}$, $F_2O_3$. Bildet ein lösliches, blutrothes Salz, welches im Sonnenlicht durch schweflige Säure und durch Zinnoxidul seine Farbe verliert, die es aber durch oxidirende Mittel wieder erhält. Goldchlorid zerstört seine rothe Farbe nicht, wodurch es sich von dem Eisensulfocyanid unterscheidet, dessen rothe Farbe dadurch in Gelb übergeht.

*Meconsaures Bleioxid;* $\overline{Me}$, 2PbO, aq. Weiſses, im Wasser sehr schwerlösliches Pulver; es wird durch Fällung einer Auflösung von neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxid mit Meconsäure oder durch Vermischen des correspondirenden Kalisalzes mit salpetersaurem Bleioxid erhalten.

*Meconsaures Silberoxid;* $\overline{Me}$, 2AgO, $H_2O$. Eine Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxid giebt beim Vermischen mit einer warm gesättigten Lösung von Meconsäure in Wasser dieses Salz in Gestalt eines weiſsen, im Wasser unlöslichen, im Ueberschuſs von Säuren löslichen Niederschlags. Mit heiſsem Wasser gewaschen oder damit gekocht wird dieses Salz dunkelgelb, es verwandelt sich in dreibasisches meconsaures Silberoxid, während das Wasser freie Meconsäure aufnimmt. Trocken für sich erhitzt schmilzt der Niederschlag und hinterläſst, ohne zu verpuffen metallisches Silber. In verdünnter Salpetersäure löst er sich leicht

auf, damit zum Sieden erhitzt tritt Zersetzung ein, wobei sich ein dicker weifser Niederschlag von Cyansilber bildet; Ueberschufs von Salpetersäure oder Concentration derselben verhindert seine Bildung.

*Meconsaures Silberoxid;* $\overline{Me}$, 3AgO. Mit Ammoniak schwach übersättigte Meconsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxid einen gelben, breiartigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen dunkler gelb, nicht kristallinisch wird. Beim Erhitzen verpufft er schwach.

## *Komensäure.*

Produkt der Zersetzung der *Meconsäure.* — Entdeckt von *Robiquet.* — Zweibasische Säure. — Formel der kristallisirten Säure: $C_{12} H_4 O_8 + 2aq.$

*Bildung:* Die Komensäure entsteht aus der Meconsäure durch die Einwirkung der Wärme, oder in der Metamorphose, die sie durch den Einflufs von starken Säuren erfährt. Beim Kochen der Meconsäure mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit nach und nach dunkelbraun, während sich Kohlensäure entwickelt, nach ruhigem Stehen setzen sich darin harte gefärbte Kristalle von Komensäure ab. Beim Kochen von Meconsäure oder eines meconsauren Salzes mit einer mäfsig concentrirten Säure entsteht eine lebhafte Kohlensäureentwickelung, nach dem Erkalten setzt sich wenig gefärbte Komensäure in Kristallen ab. Beim Erhitzen der getrockneten Meconsäure für sich bis 170° geht bei 200° reine Kohlensäure über, bei 230° hört die Kohlensäureentwickelung auf und man findet jetzt die Meconsäure in ein graues kristallinisches Pulver verwandelt, was alle Eigenschaften der Komensäure besitzt. Beide Säuren stehen, was ihre Zusammensetzung betrifft, in einer sehr einfachen Beziehung zu einander. Die Meconsäure enthält 6 Atome Kristallwasser, was sie bei 120° vollständig verliert; sie enthält ausserdem noch 3 Atome Wasser, was durch Metalloxide abscheidbar ist; beim Erhitzen über 120° wird ein Theil dieses Wassers ausgetrieben und mit diesem Wasser trennen sich die Elemente von 2 At. Kohlensäure. Ein Atom bei 120° getrocknete Meconsäure enthält die Elemente von 1 At. wasserfreier Komensäure, 2 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure.

| | |
|---|---|
| 1 At. Komensäure | $C_{12} H_4 O_8$ |
| 2 At. Wasser | $H_4 O_2$ |
| 2 At. Kohlensäure | $C_2 O_4$ |
| | $C_{14} H_8 O_{14}$ = 1 At. Meconsäure. |

Bei Verwandlung der Meconsäure in Komensäure durch Sieden mit Wasser bildet sich neben einer geringen Menge Kohlensäure ein anderes nicht näher untersuchtes Produkt von brauner Farbe.

*Darstellung:* Die Kristalle von Komensäure, die man auf eine der vorher beschriebenen Bildungsweisen erhalten hat, löst man durch Kochen mit einer schwachen Kalilauge auf und scheidet sie daraus in der concentrirten Lösung durch Zusatz von starker Salzsäure wieder ab, man entfärbt sie völlig durch Behandlung ihrer Auflösung mit Kohle.

*Eigenschaften:* Sehr harte Krusten oder körnige Kristalle; löst sich in 16 siedendem Wasser, die Auflösung zersetzt die kohlensauren Alkalien und besitzt schwach sauren Geschmack und die Fähigkeiten Eisenoxidsalze zu röthen. Sie verliert bei 100° nichts an ihrem Gewichte und zerlegt sich bei 300° in Wasser, Kohlensäure und Pyromeconsäure.

## *Komensaure Salze.*

Als zweibasische Säure bildet die Komensäure zwei Reihen von Salzen, ihre allgemeine Formel ist:

| einbasische Salze | zweibasische Salze |
|---|---|
| $\overline{Ko} + \left.\begin{matrix} MO \\ H_2O \end{matrix}\right\}$ | $\overline{Ko} + 2MO$ |

Von diesen Salzen weifs man nur, dafs die einbasischen Salze der Alkalien schwerer löslich sind als die zweibasischen. Die Auflösung der einbasischen Alkalien ist farblos, die der zweibasischen gelb. Die Säure bringt in Bleioxid- und Silberoxid-Salzen Niederschläge von einbasischen Salzen hervor, die zweibasischen Alkalien bilden in den nemlichen Salzen gelbgefärbte Niederschläge. Das einbasische meconsaure Silberoxid ist weifs, kristallinisch, das zweibasische gelb und gallertartig, beide verpuffen beim Erhitzen nicht.

## *Pyromeconsäure.*

Formel der kristallisirten Säure: $C_{10}\,H_6\,O_5 + aq.$ Entdeckt von *Sertürner*. Wurde lange Zeit hindurch als sublimirte Meconsäure angesehen, bis *Robiquet* die eigentliche Meconsäure, deren Zersetzungsprodukt sie ist, näher kennen lehrte.

*Bildung:* Diese Säure entsteht durch trockne Destillation der kristallisirten Komensäure, wo sie in farblosen, breiten, glänzenden Blättern sublimirt; die Sublimation dieser Säure ist von Entwickelung von Kohlensäuregas begleitet. Die Entstehung der Pyromeconsäure erklärt sich leicht aus der Komensäure, welche die Elemente von 1 At. Pyromeconsäurehydrat und 2 At. Kohlensäure enthält.

| | |
|---|---|
| 1 At. Pyromeconsäure | $C_{10}\,H_6\,O_5$ |
| 1 At. Wasser | $H_2\,O$ |
| 2 At. Kohlensäure | $C_2\,O_4$ |
| 1 At. krist. Komensäure | $C_{12}\,H_8\,O_{10}$ |

Bei der Darstellung der Komensäure bleibt sie in dem Rückstand nicht mit dem Wassergehalt zurück, den sie bei ihrer Kristallisation aus Wasser aufnimmt, sondern wie die Entstehung von Wasser bei ihrer Bildung beweist, sie enthält weniger Wasser als der Formel entspricht, aus der ihre Entstehung abgeleitet ist. Daraus erklärt sich denn das Auftreten von andern Produkten, die man bei der Destillation der Komensäure beobachtet. Neben der Pyromeconsäure bemerkt man dabei ein sauer reagirendes Wasser, eine gefärbte ölartige Flüssigkeit und zu Ende eine in langen mattweifsen Nadeln kristallisirende, sehr saure und wenig in Wasser lösliche Substanz, welche wie alle Meconsäuren die Fähigkeit besitzt, Eisenoxidsalze zu röthen. Zwei Atome wasserfreier Komensäure enthalten die Elemente von 1 At. wasserfreier Pyromeconsäure und 1 At. wasserfreier Meconsäure.

| | |
|---|---|
| 1 At. Pyromeconsäure | $C_{10}\,H_6\,O_5$ |
| 1 At. Meconsäure | $C_{14}\,H_2\,O_{11}$ |
| 2 At. Komensäure | $C_{24}\,H_8\,O_{16}$ |

*Eigenschaften:* Die bei der trocknen Destillation der Mecon- oder Komensäure erhaltenen Kristalle werden durch eine neue Sublimation rein erhalten; die Pyromeconsäure stellt lange, farblose, glänzende, 4seitige oder rautenförmige Tafeln oder sehr verlängerte Octaeder dar, sie schmeckt stechend sauer, hintennach bitter, schmilzt bei 120—125° zu einer ölartigen Flüssigkeit und sublimirt ohne Rückstand; löst sich leicht im Wasser und Alkohol und kristallisirt aus einer heifs gesättigten Auflösung des letzteren in glimmerartigen Blättchen, sie reducirt die Goldauflösung und färbt Eisenoxidsalze roth; sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Von ihren Salzen kennt man die Eigenschaften nicht, man weifs nur, dafs sie Bleioxidsalze fällt und dafs der weifse Niederschlag nach der Formel $C_{10}\,H_6\,O_5 + PbO$ zusammengesetzt ist. Nach *Robiquet* erhält man aus einer Kalilauge, die mit Pyromeconsäure schwach übersättigt ist, Kristalle von Pyromeconsäure, welche kalifrei sind.

## *Gerbsäure* (*Acidum tannicum*).

Formel: $C_{18} H_{10} O_9 + aq.$ Symb.: $\bar{Qt} + 3aq.$

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten *Gerbsäurehydrats:*

| | | |
|---|---|---|
| 18 At. Kohlenstoff | = | 1375,83 |
| 15 At. Wasserstoff | = | 99,83 |
| 12 At. Sauerstoff | = | 1200,00 |
| 1 At. Gerbsäure | = | 2675,66 |

*Synonyme:* Eichengerbsäure *Berz.*, Gerbestoff (Acidum quercitannicum, Tanningenium).

*Vorkommen:* Im Holze, der Wurzel, Rinde, den Blättern, und vorzüglich der Rinde aller Quercus-Arten und vielen andern Pflanzen. Sehr rein in den Galläpfeln.

§. 152. *Darstellung:* Man füllt einen verschliefsbaren Verdrängungsapparat, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle verschlossen ist, mit grobgepulverten Galläpfeln an und giefst auf das Pulver wasserhaltigen Aether, so dafs der ganze innere Raum dadurch ausgefüllt ist. Die obere Oeffnung des Apparates wird luftdicht verschlossen und das Ganze mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit lüftet man den Stöpsel und verschafft der in dem unteren Gefäfs enthaltenen Luft und Aetherdampf einigen Ausgang, so dafs die Flüssigkeit allmählig abfliefsen kann. In der unteren Flasche finden sich zwei Flüssigkeiten, eine schwere, syrupartige, gelblich gefärbte, welche eine höchst concentrirte Lösung von Gerbsäure in Wasser ist, und eine darauf schwimmende leichtere, grünlich gefärbte, die aus einer Auflösung von Gallussäure und andern Materien in Aether besteht.

Man giefst so lange frischen Aether auf das Galläpfelpulver, als noch zwei unterscheidbare Flüssigkeiten aus der unteren Oeffnung ausfliefsen. (Ein gewöhnlicher Stechheber, dessen untere Oeffnung mittelst eines Korks auf eine Flasche eingepafst und dessen obere Oeffnung auf eine ähnliche Weise verschliefsbar ist, ersetzen den Verdrängungsapparat vollkommen.) Der Aether mufs vor der Anwendung zu dem beschriebenen Zwecke mit Wasser geschüttelt, d. h. damit völlig gesättigt werden; man kann auch das Galläpfelpulver vorher einige Augenblicke der Einwirkung von Wasserdämpfen aussetzen. Das Befeuchten mit Wasser liefert unter denselben Umständen eine sehr gefärbte Gerbesäure. Die erhaltene syrupartige Flüssigkeit wird von dem darauf schwimmenden Aether getrennt, mit frischem Aether mehrmals abgewaschen und im Wasserbade eingetrocknet. Man erhält gewöhnlich eine äusserst poröse, schwammartige, gelblich gefärbte, aufgeblähte Masse, welche eine kleine Quantität Aether hartnäckig zurückhält; um sie davon zu befreien, mufs sie im Wasser gelöst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure zum zweitenmal verdunstet werden. (*Pelouze.*)

§. 153. *Eigenschaften:* Farblose oder schwach gelbliche, nicht kristallinische Masse, dem eingetrockneten Gummi ähnlich, geruchlos, an trockner Luft unveränderlich, in feuchter Luft färbt sie sich allmählig dunkler. In Wasser leicht und in grofser Menge löslich, die Auflösung besitzt einen rein zusammenziehenden nicht bitteren Geschmack, die wässerige Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben, zersetzt die kohlen-

sauren Alkalien unter lebhaftem Aufbrausen, sie wird durch viele alkalische Salze so wie durch Chlorkalium und Chlornatrium coagulirt. Die Gerbsäure ist löslich in wasserhaltigem Alkohol, und in dem Zustande, wie man sie aus der wässerigen Auflösung beim Austrocknen erhält, sehr wenig löslich in Aether. Zieht man Galläpfelpulver mit wasserfreiem Aether aus, so enthält die Flüssigkeit eine reichliche Menge von Gerbsäure so wie etwas Gallussäure; wird die Auflösung mit Wasser in Berührung gelassen, so nimmt dieses alle Gerbsäure auf, während die Gallussäure in dem Aether gelöst bleibt.

Durch die Einwirkung der Luft auf die wässerige Lösung der Gerbsäure, namentlich bei erhöhter Temperatur, verwandelt sie sich in *Gallussäure* und *Ellagsäure*, hierbei wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen und ein seinem Volumen gleiches Volumen Kohlensäuregas abgeschieden (*Pelouze*). In verschlossenen Gefäfsen hält sich die concentrirte Auflösung unverändert. *Chlor* zersetzt diese Auflösung unter brauner Färbung und Fällung eines braunen Absatzes.

Eine mäfsig concentrirte Auflösung von Gerbsäure wird durch *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Phosphorsäure*, *Arsensäure* und *Borsäure* zu einem dicken breiartigen Niederschlag gefällt, welcher in reinem Wasser wie in Alkohol leicht löslich ist. Diese Niederschläge sind Verbindungen der Gerbsäure mit diesen Säuren, deren Zusammensetzung unbekannt ist (*Berzelius*). Bei der Fällung von einer warmen Auflösung von Gerbsäure mit Schwefelsäure backt der Niederschlag zu einer harzähnlichen Masse zusammen. Die schwefelsaure Gerbsäure löst sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Schwefelsäure, leicht hingegen bei Siedhitze. Die Auflösung nimmt eine dunkle Farbe an, einige Minuten gekocht enthält sie keine Gerbsäure mehr, sondern giebt nach dem Erkalten eine reichliche Quantität kristallisirter Gallussäure. Ganz dieselbe Veränderung erleidet sie durch Erwärmen mit überschüssigen kaustischen Alkalien.

*Essigsäure*, *Oxalsäure*, *Citronsäure*, *Weinsäure*, *Aepfelsäure*, *Bernsteinsäure* und *Milchsäure* fällen die wässerige Gerbsäurelösung nicht.

Die *Gerbsäure* verbindet sich mit der thierischen Haut zu einer im Wasser unlöslichen, der Fäulnifs unfähigen Verbindung, *Leder*; ihrer wässerigen Lösung wird durch eingelegte thierische Haut die Gerbsäure so vollkommen entzogen, dafs keine Spur davon in der Flüssigkeit zuletzt zurückbleibt (*Pelouze*, *Davy*). Aus der Gewichtszunahme der trocknen Haut läfst sich annähernd der Gerbsäuregehalt einer Auflösung bestimmen; sie schlägt die Leimauflösung in dicken Flocken nieder, welche in der darüber stehenden Flüssigkeit bei Siedhitze löslich sind. Bei Ueberschufs von Gerbsäure vereinigt sich der gebildete Niederschlag in der Wärme zu einer elastischen, zähen Masse. Die Gerbsäure fällt die Auflösungen von Stärke und vegetabilischem und thierischem Eiweifs und Pflanzenleim, sie verbindet sich mit der Muskelfaser. Mit Braunstein oder Bleihyperoxid in der wässerigen Lösung erhitzt wird sie zersetzt ohne Bildung von Gallussäure. Durch die Einwirkung der Wärme wird sie in Meta- und Pyrogallussäure zersetzt.

### *Gerbsäure und Basen.*

Durch die Verbindung der Gerbsäure mit den Basen entstehen die gerbsauren Salze. Die ausgezeichnetste Eigenschaft der löslichen gerbsauren Salze ist ihre Fähigkeit, Eisenoxid- und -haloidauflösungen mit tief dunkelblauschwarzer Farbe zu fällen; im neutralen Zustande lassen sie sich mit Leimauflösung ohne Veränderung mischen, setzt man dieser Mischung eine verdünnte Säure zu, so entsteht sogleich ein dicker gelatinöser Niederschlag. *Gerbsaures Aethyloxid* ist unbekannt. Die Auflösungen der meisten organischen Basen werden durch Gerbsäure oder lösliche gerb-

saure Salze zu weifsen, in Wasser schwer, in Essigsäure leicht löslichen Verbindungen gefällt. Eine nicht zu verdünnte Lösung von Gerbsäure im Wasser giebt bei Neutralisation mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali einen dicken breiartigen Niederschlag, welcher an der Luft zu einem grauen nicht kristallinischen Pulver austrocknet; in Ueberschufs von Kalilauge ist der Niederschlag leicht löslich, damit erhitzt verwandelt sich die Gerbsäure in *Gallussäure* und eine andere Materie, welche die Flüssigkeit dunkelbraun färbt. Die in der Kälte bereitete Auflösung des gerbsauren Kali's absorbirt bei überschüssigem Alkali mit grofser Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft und färbt sich braun. *Ammoniak* verhält sich dem Kali ähnlich; *Natron* bildet mit Gerbsäure ein sehr lösliches Salz; *gerbsaurer Baryt, Strontian, Kalk* und *Bittererde* sind sehr schwerlöslich.

*Gerbsaure Thonerde* ist unlöslich im Wasser; Thonerdehydrat enzieht einer Auflösung von Gerbsäure vollkommen die Säure, indem sie sich damit zu einer pulverigen unlöslichen Verbindung vereinigt.

*Eisenoxidulsalze* erleiden durch eine Auflösung von Gerbsäure keine Veränderung; die Mischung an die Luft gestellt nimmt nach wenigen Stunden eine tief blauschwarze Farbe an. *Eisenoxidsalze* und Eisenchorid- etc. Auflösungen färbt die Gerbsäure schwarz; der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn einer Gerbsäurelösung schwefelsaures Eisenoxid zugesetzt wird, enthält auf 1 Aeq. Eisenoxid 3 At. wasserhaltige Gerbsäure $\overline{Qt}$, 3aq (*Pelouze*). Neutrale gerbsaure Alkalien schlagen aus den Eisenoxidsalzen ein schwarzes Pulver nieder.

*Essigsaures Bleioxid* wird von Gerbsäure in weifsen dicken Flocken niedergeschlagen; der Niederschlag in der Flüssigkeit, welche überschüssiges Bleioxid enthält, eine Zeitlang im Sieden erhalten, wird in ein gelbes sandiges Pulver verwandelt, welches auf 1 At. wasserfreie Gerbsäure 3 At. Bleioxid enthält, worin 3 At. Hydratwasser ersetzt sind durch ihre Aequivalente an Bleioxid. Der Niederschlag, welcher in der Kälte durch Zusatz von Gerbsäure zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxid entsteht, enthält 34,21 p. c. Bleioxid (*Berzelius*).

*Gerbsaures Antimonoxid*, $3\overline{Qt}$, $Sb_2O_3$, erhält man durch Fällung einer Brechweinsteinlösung durch Gerbsäure, wobei man einen weifsen Niederschlag erhält; die rückständige Flüssigkeit enthält Gerbsäure in einer eigenthümlichen Verbindung mit saurem weinsaurem Kali.

Das Verhalten der Gerbsäure zu Basen bedarf einer neuen und gründlicheren Untersuchung.

## *Zersetzungsprodukte der Gerbsäure.*

Es ist in dem Vorhergehenden erwähnt worden, dafs die Gerbsäure aus ihren wässerigen Auflösungen durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird und dafs der entstandene Niederschlag in kochender verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, keine Gerbsäure mehr enthält. Die concentrirte Auflösung giebt nach dem Erkalten eine reichliche Menge kristallisirter Gallussäure von dunkelbrauner Farbe. Bei dieser Metamorphose bildet sich kein gasförmiges oder flüchtiges Produkt; ausser der färbenden Substanz hat man neben der Gallussäure keine andere bekannte Verbindung wahrgenommen.

Die Produkte der trocknen Destillation der Gerbsäure, welche identisch sind mit denen der Gallussäure, so wie einige Beobachtungen von *Robiquet* gaben übrigens der Meinung, dafs Gallussäure in der Gerbsäure fertig gebildet vorhanden sey, einiges Gewicht. Ein wässeriger Auszug von Galläpfeln mit Wasser verdünnt, einige Monate sich selbst überlassen, setzt nemlich eine reichliche Menge von kristallisirter Gallussäure ab. Hierbei sind, wie man leicht bemerkt, alle sog. chemischen Einwirkungen ausgeschlossen, und da ein wässeriger Auszug von Galläpfeln nur höchst wenig Gallussäure enthält, und die Flüssigkeit nach und nach ihr

Vermögen, den Leim zu fällen, verliert, so kann kein Zweifel darüber obwalten, dafs die Gallussäure auch in diesem Fall ein Zersetzungsprodukt der Gerbsäure ist. Es ist in diesem Augenblicke schwierig, wo nicht unmöglich, eine Meinung über den Körper auszusprechen, welcher mit Gallussäure die Gerbsäure constituirt. Nach *Braconnots* Beobachtungen gehen gepulverte mit Wasser angefeuchtete Galläpfel in geistige Gährung über, sie liefern Alkohol und Kohlensäure. Die Entstehung dieser Produkte setzt das Vorhandenseyn von Zucker voraus, den man bis jetzt in den Galläpfeln nicht gefunden hat. Drei Atome Gerbsäure enthalten die Elemente von 6 Atomen Gallussäure und 1 At. Traubenzucker.

Bemerkenswerth bleiben die Beobachtungen von *Chevreul* und *Pelletier*, von denen der letztere gefunden hat, dafs Auflösungen von Gallussäure und Gummi mit einander vermischt die Fähigkeit besitzen, den Leim zu fällen, eine Eigenschaft, die jedem dieser Körper für sich allein abgeht.

Nach den Beobachtungen von *Pelouze* wird bei der Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure durch die Einwirkung von Sauerstoff auf die wässerige Lösung derselben ein dem Volumen des Sauerstoffgases gleiches Volumen kohlensaures Gas gebildet; bei dieser Zersetzung können durch das Hinzutreten von 8 Atomen Sauerstoff zu 1 At. Gerbsäure 4 Atome Kohlensäure, 2 At. Gallussäure und 2 At. Wasser gebildet werden.

$$\frac{\left.\begin{matrix} C_{18}\,H_{16}\,O_{12} \\ O_8 \end{matrix}\right\}}{C_{18}\,H_{16}\,O_{20}} = \left\{\begin{matrix} \text{2 At. Gallussäure} & C_{14}\,H_{12}\,O_{10} \\ \text{4 At. Kohlensäure} & C_4 \quad\; O_8 \\ \text{2 At. Wasser} & H_4\;O_2 \\ \hline & C_{18}\,H_{16}\,O_{20} \end{matrix}\right.$$

Nach *Robiquet's* Versuchen geht diese Verwandlung höchst langsam von statten, nach 8 Monaten Aussetzung an die Luft findet sich nur die Hälfte der Gerbsäure in Gallussäure verwandelt. Nach *Erdmann's* Beobachtung erzeugt sich hierbei eine grofse Menge der sogenannten *Ellagallussäure*. Durch Behandlung der Gerbsäure mit Bleihyperoxid oder Braunstein entsteht, wie oben erwähnt, keine Gallussäure.

Löst man den durch Schwefelsäure gebildeten Niederschlag in reinem Wasser und läfst diese Auflösung an einem warmen Orte in einem verschlossenen Gefäfse längere Zeit stehen, so bilden sich in der Flüssigkeit grofse durchsichtige, wiewohl dunkel gefärbte Kristalle von Gallussäure, nach und nach verliert die Flüssigkeit vollkommen ihr Vermögen, Leimauflösung zu fällen. Die Menge des andern färbenden Produktes dieser Zersetzung ist vergleichungsweise mit der bei Siedhitze entstehenden sehr gering, und man kann wohl daraus schliefsen, dafs sie ein secundäres Zersetzungsprodukt einer an sich farblosen Substanz ist, die hier durch die Wirkung der Schwefelsäure auf die Gerbsäure neben der Gallussäure gebildet wird. Die Schwefelsäure erhält man bei dieser Metamorphose der Gerbsäure unverändert wieder.

Wenn man von 1 At. Gerbsäure die Elemente von 2 At. wasserfreier Gallussäure abzieht, so bleibt eine Verbindung, welche Kohlenstoff und die Elemente des Wassers in den Verhältnissen wie das Essigsäurehydrat enthält.

$$\begin{array}{ll} C_{18}\,H_{16}\,O_{12} & \text{1 At. wasserhaltige Gerbsäure,} \\ C_{14}\,H_8\,O_8 & \text{2 At. wasserfreie Gallussäure.} \\ \hline C_4\,H_8\,O_4 & \end{array}$$

Essigsäure läfst sich aber unter den durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Gerbsäure gebildeten Zersetzungsprodukten nicht entdecken; nimmt man die Formel $C_4\,H_8\,O_4$ dreimal, so erhält man die Zusammensetzung des getrockneten Stärkezuckers; allein dieser Körper läfst sich mit Schwefelsäure von derselben Concentration zum Sieden erhitzen, ohne dafs er braun wird und Zersetzung erfährt.

Durch Erwärmung mit überschüssigen Alkalien geht die Verwandlung der Gerbsäure eben so rasch von statten, wie mittelst Schwefelsäure.

Die Frage, ob die Gallussäure fertig gebildet in der Gerbsäure enthalten sey, ist für die Constitution derselben von Interesse; aus dem Angeführten läfst sich diese Praeexistenz aber nicht erschliefsen, denn eine Annahme dieser Art würde dahin führen, in der Meconsäure Kohlensäure oder Kleesäure, welche durch Säuren und durch wässerige Alkalien mit so grofser Leichtigkeit daraus gebildet werden kann, vorauszusetzen. Allein eine solche Voraussetzung entbehrt bis jetzt jeder weiteren Begründung.

## *Gallussäure* (*Acidum gallicum*).

Formel der kristallisirten Säure: $C_7 H_2 O_3 + 3aq = \overline{G} + 3aq$.

Bei 100° getrocknet: $C_7 H_2 O_3 + 2aq = \overline{G} + 2aq$.

In dem Bleisalz A: $C_7 H_2 O_3 + aq = \overline{G} + aq$.

In dem Bleisalz B: $C_7 H_2 O_3 = \overline{G}$.

Von *Scheele* entdeckt. Ist fertig gebildet in den Mangokörnern enthalten. Zersetzungsprodukt der Gerbsäure.

§. 154. *Darstellung:* Eine Auflösung von reiner Gerbsäure oder ein concentrirter Auszug von Galläpfeln mit kaltem Wasser wird mit Schwefelsäure kalt gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgeprefst und in diesem Zustande in verdünnte kochende Schwefelsäure (1 Th. auf 2 Th. Wasser) getragen, so lange als er sich darin noch auflöst. Nachdem die Auflösung einige Minuten gekocht hat, läfst man sie ruhig erkalten, reinigt die erhaltenen gefärbten Kristalle von Gallussäure von der beigemischten Schwefelsäure durch neue Kristallisationen, löst die schwarzgefärbten Kristalle in siedendem Wasser, fällt die Auflösung durch essigsaures Bleioxid und zerlegt den gewaschenen Niederschlag, den man in siedendem Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffsäure; das gebildete Schwefelblei vertritt in diesem Fall die Kohle als Entfärbungsmittel.

Eine andere von *Scheele* zuerst angewendete Methode besteht darin, dafs man gepulverte Galläpfel mit Wasser befeuchtet in offenen (*Scheele*) oder verschlossenen (*Robiquet*) Gefäfsen einige Monate sich selbst überläfst. Eine Erhöhung der Temperatur auf 25 — 30° befördert die Verwandlung oer Gerbesäure in Gallussäure (*Braconnot*). Die Masse wird nach dieser Zeit ausgeprefst und der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, wodurch die Gallussäure gelöst wird. Die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle werden durch Behandluug mit Thierkohle entfärbt.

§. 155. *Eigenschaften:* Die aus Flüssigkeiten, worin sie sich nach und nach bildet, sich absetzende Säure kristallisirt in grofsen, dicken, zusammengehäuften Säulen; aus der siedenden Auflösung erhält man sie beim Erkalten in feinen seidenartigen Nadeln, von weifser, meistens von schwach gelblicher Farbe; sie ist geruchlos und enthält 9,25 p. c. Wasser, was sie bei 100° verliert. Sie löst sich schwer (in 100 Th. *Braconnot*) kaltem Wasser, in 3 Th. siedendem; die Auflösung schmeckt säuerlich zusammenziehend. Sie ist leicht in Alkohol, schwierig in Aether löslich. Eine Leimauflösung wird durch reine Gallussäure nicht gefällt.

Legt man in eine wässerige Flüssigkeit, welche Gerbsäure und Gallussäure enthält, thierische Haut, so wird die erstere vollständig aufgenommen, während die Gallussäure in der Lösung bleibt. Die wässerige Auflösung erhält sich unverändert bei Abschlufs der Luft, bei Sauerstoffzutritt setzt sich eine schwarzbraune Materie ab, es erzeugt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit färbt sich und schimmelt. Zusatz von Mineralsäuren hindern, Alkalien befördern diese Zersetzung. Sie wird zersetzt durch Chlor; aus Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxid schlägt sie die Metalle regulinisch nieder. Eisenoxidsalze werden davon in der Kälte tief dunkelblau gefärbt, damit erhitzt verliert die Flüssigkeit unter Kohlensäurebildung ihre Farbe, das Eisenoxid findet sich zu Oxidul reducirt. Giefst man eine concentrirte Auflösung von Gallussäure zu einer verdünnten Auflösung von Eisenoxidsalz, so entsteht in der Flüssigkeit ein tief schwarzer Niederschlag, welcher beim Stehenlassen in der Flüssigkeit nach und nach theilweise in Oxidulsalz übergeht. Eine Auflösung von Eisenoxiduloxid giebt mit Gallussäure einen tief schwarzen Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit keine Veränderung erfährt.

Die kristallisirte Gallussäure löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure, bei 140° anfänglich mit schwach gelbbrauner, später mit carminrother Farbe. Läfst man sie bei diesem Zeitpunkte erkalten und giefst die Mischung in kaltes Wasser, so entsteht ein häufiger rothbrauner kristallinischer Niederschlag, welcher keine Schwefelsäure enthält und bei 120° 10 p. c. Wasser verliert. Diese Materie ist Gallussäure, welche 1 At. Kristallwasser und 1 At. Hydratwasser verloren hat; ihre Formel ist im getrockneten Zustande $C_7 H_4 O_4$ (*Robiquet*). Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, sie löst sich in Alkalien mit Leichtigkeit, in dieser Auflösung sieht man gefärbte leichtlösliche Kristalle entstehen, wenn sie der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt wird; sie verbindet sich mit organischen Stoffen, denen sie bei Anwendung ähnlicher Beizmittel dieselben Nuancen ertheilt wie Krapp (*Robiquet*); beim trocknen Erhitzen zerlegt sie sich unter Bildung von kleinen prismatischen Kristallen von zinnoberrother Farbe. Erhitzt man kristallisirte Gallussäure in einer Auflösung von Chlorcalcium in Wasser (2 Chlorcalcium in 5 Wasser), so löst sie sich unter Kohlensäureentwickelung auf, beim Erhitzen auf 120 — 122° schlägt sich ein körniges gelbliches Pulver nieder, welches unter dem Vergröfserungsglase aus durchscheinenden Polyedern zu bestehen scheint. Diese Kristalle röthen blaue Pflanzenfarben; auf Papier gelegt färben sich die berührten Stellen mit der Zeit schwarz, bei 20 — 30° getrocknet lassen sie sich ohne Veränderung aufbewahren. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt. (*Robiquet.*)

Durch den Einflufs der Wärme wird die Gallussäure zersetzt in Kohlensäure, Pyrogallussäure und in Melangallussäure.

## *Gallussaure Salze.*

Durch die Verbindung der Gallussäure mit den Basen entstehen die gallussauren Salze. Alle gallusauren Salze sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie sich bei Gegenwart von überschüssigen Alkalien unter Sauerstoffabsorbtion zerlegen. Die Zerlegung trifft die durch das Alkali aufgenommene Gallussäure, welche hierbei theils in Kohlensäure, theils in eine braune in Wasser unlösliche Materie verwandelt wird. Setzt man einer Flüssigkeit, welche eine alkalische Reaction besitzt, eine geringe Menge Gallussäure zu, so ertheilt die Gallussäure bei ihrem Uebergange in die braune Materie der Flüssigkeit eine gelbe, grüne, rothe, zuletzt eine braune beinahe schwarze Farbe. Wird die alkalische Reaction durch Kali oder Natron verursacht, so bleibt die Flüssigkeit klar, bei Vorhandenseyn von Kalk oder Bittererde trübt sie sich und es entsteht ein schwarz gefärbter Niederschlag. Bei Mineralwassern, welche kohlensaure Bittererde oder Kalk aufgelöst in Kohlensäure enthalten, bleibt diese Reaction selbst dann nicht aus, wenn sie nach anhaltendem Sieden mit

Gallussäure versetzt werden. Täuschungen, wonach man diese Färbung einem aufgelösten Metalloxid zuschrieb, sind vorgekommen. Welches die Zersetzungsprodukte sind, die jeder der erwähnten Farbennüancen angehören, ist nicht untersucht.

Man kennt mit Gewifsheit nur die Zusammensetzung des sauren gallussauren Ammoniaks und der Bleioxidsalze.

*Gallussaures Ammoniak, saures,* entsteht, wenn kristallisirte Gallussäure zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt und an der Luft oder bei gelinder Wärme zur Kristallisation gebracht wird; es kristallisirt in kurzen, schwach gelblichen Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht löslich, bei 100° verlieren die Kristalle nichts an ihrem Gewichte; seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$$\begin{array}{c} C_7\,H_2\,O_3\,,\ AdH_4\,O \\ C_7\,H_2\,O_3\,,\ 2H_2O \\ \hline C_{14}\,H_{16}\,N_2\,O_9 \end{array}$$

ausgedrückt.

*Gallussaures Bleioxid, einbasisches.* Setzt man einer wässerigen warmen Auflösung von Gallussäure essigsaures Bleioxid zu, so dafs erstere im Ueberschufs vorhanden ist, so entsteht ein weifser Niederschlag, der sich beim Stehenlassen in der Flüssigkeit in ein graues glänzend kristallinisches Pulver verwandelt. Bei 100° getrocknet enthält dieses Salz $2C_7\,H_2\,O_3\,,\ \left.\begin{matrix}PbO\\H_2O\end{matrix}\right\} + aq.$ Es enthält in 100 Theilen 58,874 Bleioxid und verliert bei 100° 1 At. Wasser.

*Gallussaures Bleioxid, zweibasisches.* In eine kochende Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxid giefst man eine Lösung von Gallussäure, es entsteht bei Gegenwart von überschüssigem essigsaurem Bleioxid ein flockiger weifser Niederschlag, welcher beim Kochen grau und kristallinisch wird; seine Formel ist $C_7\,H_2\,O_3\,,\ 2PbO$; er enthält in 100 Th. 76,70 Bleioxid.

Von den übrigen gallussauren Salzen ist das gallussaue Aethyloxid noch nicht dargestellt. *Gallussaures Kali, Natron, Manganoxidul, Eisenoxidul, Zink-, Kobalt-* und *Nickeloxid* sind löslich, die übrigen sind unlöslich.

### *Zersetzungsprodukte der Gerbe- und Gallussäure durch die Wärme.*

Unterwirft man Gerbesäure bei raschem Feuer der trocknen Destillatiou, so schmilzt sie unter heftigem Aufblähen zu einer schwarzen syrupdicken Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme und bei Abnahme der Gasentwickelung fest wird. Die flüchtigen Produkte dieser Destillation sind Kohlensäure, Wasser und eine kristallinische, leicht schmelzbare Materie, welche man früher für reine Gallussäure hielt, die aber, als Zersetzungsprodukt der eigentlichen Gallussäure von *Pelouze* erkannt, den Namen *Pyrogallussäure* erhalten hat.

Der feste Rückstand in der Retorte löst sich in Alkalien mit tief braunschwarzer Farbe und wird aus diesen Auflösungen als schwarzes Pulver gefällt; es ist dies der Körper, den *Pelouze Metagallussäure, Berzelius Melangallussäure* genannt hat.

Wenn man die Gallussäure längere Zeit einer Temperatur von 210° aussetzt, so wird sie in ein graues Pulver verwandelt, welches sich im Wasser vertheilt und nach und nach eine beträchtliche Menge davon verschluckt. In heifsem Wasser löst es sich ohne Rückstand und giebt beim Erkalten röthlich gefärbte Kristalle von zusammenziehendem Geschmack. Bei 225 — 230° schmilzt die trockne Gallussäure, es bleibt in der Retorte eine glänzende schwärzliche Masse, die sich beinahe ganz in kaltem

Wasser löst; die Auflösung besitzt einen Geschmack wie Catechu und schlägt eine Leimauflösung sehr reichlich nieder. Von der Gerbsäure unterscheidet sich diese Substanz durch ihre Farbe und insofern sie organische Basen aus ihren Auflösungen nicht fällt. Bei einer noch höheren Temperatur bleibt ein Rückstand, der sich theilweise im Wasser löst, und zuletzt eine im Wasser ganz unlösliche Portion, welche Metagallussäure ist. Die flüchtigen Produkte der trocknen Destillation der Gallussäure sind ebenfalls, wie bei der Gerbsäure, Kohlensäure, Wasser und Pyrogallussäure.

## *Pyrogallussäure.*

In der einfachsten Form wird die Zusammensetzung dieser Säure durch die Formel $C_2 H_2 O$ ausgedrückt; es ist unentschieden, ob das Aequivalent derselben durch die Formel $C_6 H_6 O_3$ oder durch $C_8 H_8 O_4$ ausgedrückt werden mufs.

*Zersetzungsprodukt der Gerbsäure und Gallussäure durch die Wärme.* Von *Scheele* entdeckt. *Darstellung:* Man erhitzt trockne Gerbsäure oder Gallussäure in einer Retorte bei raschem Feuer über einer Weingeistlampe bis zur Erscheinung gefärbter brenzlicher Produkte, sammelt die im Halse und der Vorlage befindlichen Kristalle und unterwirft sie zur weitern Reinigung einer neuen Sublimation bei gelinder Wärme.

*Eigenschaften:* Lange, glänzende, weifse Blätter oder Nadeln, von bitterem, etwas zusammenziehendem Geschmack, röthet nicht das Lackmuspapier, schmilzt bei 115°, siedet bei 210° und sublimirt ohne Veränderung. Schnell und rasch über 250° erhitzt schwärzt sie sich, sie zerlegt sich in Wasser und Metagallussäure, bei höherer Temperatur zerlegt sich die letztere in Kohle und brenzliche Produkte. Die Pyrogallussäure löst sich in $2\frac{1}{4}$ Wasser bei 13°, die Auflösung kann an der Luft nicht ohne Veränderung abgedampft werden; sie färbt sich unter Sauerstoffaufnahme und setzt ein braunes Pulver ab; sie ist in Alkohol und Aether und concentrirter Schwefelsäure, in letzterer ohne Färbung, löslich, die wässerige Auflösung schlägt aus löslichen Gold-, Silber- und Quecksilberverbindungen diese Metalle regulinisch nieder.

Eisenoxidulsalzen ertheilt sie eine schwarzblaue Farbe. Eisenoxidsalze werden davon ohne Entwickelung von Kohlensäure zu Eisenoxidulsalzen reducirt, wobei sich die Flüssigkeit rothbraun färbt.

Setzt man ein Eisenoxidsalz zu einem Ueberschufs von Pyrogallussäurelösung, so nimmt die Flüssigkeit eine blauschwarze Farbe an, welche dem gebildeten Oxidulsalz angehört.

Wird die braune Flüssigkeit, die man durch Zusatz von Pyrogallussäure in überschüssiges schwefelsaures Eisenoxidsalz erhält, abgedampft, so kristallisirt schwefelsaures Eisenoxidul. Fällt man den Rest dieses Salzes durch Alkohol aus der Auflösung heraus, so bleibt Schwefelsäure und die braune Substanz in der Flüssigkeit zurück; die letztere ist eisenfrei, sie besitzt einen zusammenziehenden Geschmack und die Fähigkeit Leimauflösung zu fällen. (Da die Eisenoxidsalze bei Gegenwart von organischen Materien nicht durch Alkalien fällbar sind und hieraus auf die Abwesenheit von überschüssigem Eisenoxid in der Lösung vielleicht geschlossen worden ist, so gehört möglicher Weise der Geschmack und die Fähigkeit, Leimauflösung zu fällen, einem Eisenoxidsalz an.) Ueber die eigentliche Natur der Pyrogallussäure ist man nicht im Klaren; obwohl sie nach Einigen eine schwach saure Reaction besitzt, so weifs man von ihren Eigenschaften als Säure wenig mehr, als dafs sie einige Metallsalze fällt; sie steht zu der Gallussäure in einer ähnlichen Beziehung wie das Aceton zur Essigsäure.

## *Pyrogallussaure Salze.*

Von den Verbindungen der Pyrogallussäure mit Basen ist das Bleisalz von *Berzelius*, *Pelouze* und *Campbell* untersucht worden. Nach *Berzelius* und *Pelouze* ist der Niederschlag, welcher durch eine Auflösung von Pyro-

gallussäure in essigsaurem Bleioxid hervorgebracht wird, nach der Formel $C_6 H_6 O_5 + PbO$, nach *Campbell* nach der Formel $C_8 H_8 O_4$, PbO zusammengesetzt; man weifs von diesen Salzen wenig mehr, als dafs die Salze mit alkalischer Basis löslich, die andern mehrentheils unlöslich sind.

Bei Gegenwart von überschüssigen Alkalien erleiden alle pyrogallussauren Salze unter Sauerstoffabsorbtion eine ähnliche Zersetzung wie die gallussauren; unter Kohlensäurebildung färbt sich die alkalische Flüssigkeit.

Eine bis zur Neutralisation mit Kali versetzte Auflösung von Pyrogallussäure schlägt Eisenoxidsalze tief blau, Eisenoxidulsalze schwarzblau nieder. Die freie Säure mit Eisenoxidhydrat zusammengebracht vereinigt sich damit zu einer blauen zum Theil löslichen Verbindung.

## *Metagallussäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_6 H_4 O_2$ (*Pelouze*).

Wahrscheinliches Atomgewicht: $C_{12} H_6 O_5 + aq$.

Zersetzungsprodukt der Gerbsäure, Gallussäure und Pyrogallussäure durch Wärme.

*Darstellung:* Man erhält diese Materie, wenn Gerbsäure oder Gallussäure einer Temperatur von 250° in einem Oelbade ausgesetzt werden, wo nach Entfernung der flüchtigen Produkte in der Retorte eine schwarze glänzende Substanz bleibt, welche die Metagallussäure darstellt. Durch Auflösung in wässerigen Alkalien und Fällung mit einer Säure erhält man sie rein.

*Eigenschaften:* Schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in kaustischen Alkalien und daraus unverändert fällbar durch Säuren; zersetzt in der Hitze die kohlensauren Alkalien, nicht die kohlensauren Erden. Die löslichen Verbindungen mit Alkalien besitzen eine tief schwarze Farbe; Bleioxid- und Silberoxidsalze werden von den metagallussauren Alkalien schwarz gefällt. Der Silberniederschlag ist nach der Formel $C_{12} H_6 O_5$, AgO zusammengesetzt. (*Pelouze.*)

## *Ueber die Zersetzung der Gerb- und Gallussäure in der Wärme.*

Gerb- und Gallussäure, obwohl sehr verschieden in den relativen Mengen ihrer Bestandtheile, liefern nichtsdestoweniger durch den Einflufs einer höheren Temperatur einerlei Produkte. *Metagallussäure, Pyrogallussäure, Wasser* und *Kohlensäure* in ungleichen Verhältnissen werden bei beiden gebildet. Die Gerbsäure hinterläfst eine reichlichere Menge Metagallussäure als die Gallussäure, die Pyrogallussäure zerfällt in Metagallussäure und Wasser, ohne dafs sich Kohlensäure oder ein anderes Zersetzungsprodukt bildet. Es ist leicht, diese verschiedenen Produkte aus den Formeln zu entwickeln, welche man angenommen hat, um die Zusammensetzung dieser Körper auszudrücken, obwohl der Vorgang der Natur der Sache und der Mannigfaltigkeit der Produkte nach nicht sehr einfach seyn kann.

Die Gerbsäure läfst sich als eine Verbindung von Gallussäure mit Pyrogallussäure betrachten. Drei Atome der ersteren enthalten die Elemente von 6 At. Gallussäure und 2 At. Pyrogallussäure.

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{3(C_{18} H_{16} O_{12})} = \underset{\text{Gallussäure}}{6(C_7 H_6 O_5)} + \underset{\text{Pyrogallussäure}}{2(C_6 H_6 O_3)}$$

Da nun die Gallussäure selbst die Elemente von Kohlensäure und Pyrogallussäure, oder von Kohlensäure, Metagallussäure und Wasser enthält, so genügen diese Betrachtungen, um sich Rechenschaft über die Bildung dieser Produkte zu geben. Die Menge von dem einen oder andern derselben wechselt je nach der Temperatur und schnelleren oder langsameren Erhitzung; bei sehr rasch geführter Destillation erhält man z. B. aus der Gallussäure nahe an 50 p. c. Pyrogallussäure und etwa 20 p. c. Metagallussäure (*Robiquet*), bei langsamer und lange dauernder Einwirkung der Wärme geht eine gröfsere Menge Pyrogallussäure in Metagal-

lussäure über. Die Ursache, dafs die angeführte Zersetzungsweise durch eine einfache Formel nicht darstellbar ist, dafs es also nur höchst selten gelingt, die Gallussäure grade auf in Kohlensäure und Pyrogallussäure zerfallen zu machen, beruht, wie man leicht bemerkt, auf der weiteren oder gleichzeitigen Zersetzung, welche die Pyrogallussäure durch die Einwirkung der Wärme erfährt. In demselben Grade, als die Zersetzung der Gerbsäure oder Gallussäure vorwärts schreitet, ändert sich, wie sich von selbst versteht, die Natur des in der Retorte bleibenden Rückstandes. Im Anfang ist er bei der Gallussäure braun, aber im Wasser noch löslich, später besteht er aus einem Gemenge von einem löslichen und unlöslichen schwarzbraunen Körper, zu Ende der Zersetzung ist er im Wasser vollkommen unlöslich, er ist in diesem Zustande in Metagallussäure übergegangen.

Aus dem Vorhergegangenen ergiebt sich unzweifelhaft, dafs Gallussäure, Gerbsäure und Pyrogallussäure in einer innigen Beziehung zu einander stehen. Die drei Substanzen besitzen auf Eisensalze eine wenig abweichende Reaction, in welcher Form aber die Kohlensäure und Pyrogallussäure in der Gallussäure und Gerbsäure vorhanden sind, darüber müssen weitere Untersuchungen Aufklärung verschaffen.

## *Galläpfel. — Galläpfeltinktur. — Ellagallussäure.*

Durch den Stich eines Insektes (*Cynips Gallae tinctoriae Olivieri*) entstehen auf den Blättern aller Eichenarten die sogenannten *Galläpfel*. Das Weibchen dieses Insektes durchbohrt mit dem Legestachel die Rinde des Blattstiels und legt seine Eier hinein, um welche sich bald ein Auswuchs bildet, der sie vollkommen einschliefst. Die besten Galläpfel liefert die *Quercus infectoria Oliv.*, welche in Kleinasien in bergigen Gegenden häufig vorkommt. Sie enthalten 30—50 p. c. im Wasser lösliche Materie, deren Hauptmasse aus *Gerbsäure* besteht.

Unter *Galläpfeltinktur* versteht man den wässerigen oder geistigen Auszug der Galläpfel, welcher stets gefärbt, je nach seiner längeren oder kürzeren Berührung mit der Luft oder nach längerem Stehen der wässerigen Auflösung bei Abschlufs der Luft, wechselnde Mengen von Gerbsäure und Gallussäure enthält. Dieser Auszug dient als Reagens auf Metallsalze und auf organische Basen; mit vielen der ersteren giebt er gefärbte, mit den andern farblose Niederschläge.

*Manganoxidul-, Eisenoxidul-, Zinkoxid-, Cadmiumoxid-Salze* werden von Galläpfelinfusion nicht gefällt, die Salze des *Eisenoxids* werden dunkelviolettschwarz, des *Zinnoxids* gelblich, des *Nickeloxids* gelbgrünlich, *Kobaltoxid* weifsgelblich, *Ceriumoxid* gelblich, *Kupferoxid* grau, *Titansäure* roth, *Telluroxid* gelblich, *Antimonoxid* weifs, *Chromoxid* braun, *Tantaloxid* rothgelb, *Molybdänoxid* braun, *Bleioxid* weifs, *Uranoxid* rothbraun, *Wismuthoxid* röthlich, *Silberoxid* schmutziggelb, *Platinoxid* dunkelgrün, *Goldoxid* braun, *Osmiumoxid* violett gefällt.

*Frischbereitete Galläpfelinfusion* schlägt *Cinchonin-, Chinin-, Brucin-, Strychnin-, Codein-, Narcotin-* und *Morphin-Salze* weifs nieder, diese Niederschläge sind löslich in Essigsäure.

Es ist schon früher erwähnt worden, dafs die wässerige Galläpfelinfusion, in verschlossenen oder der Luft ausgesetzten Gefäfsen aufbewahrt, nach und nach ihre Fähigkeit, die thierische Gallerte zu fällen, verliert, und dafs bei diesem Zeitpunkte die Flüssigkeit eine reichliche Menge Gallussäure enthält; sie setzt sich in concentrirten Lösungen kristallinisch ab und ist stets mit einem grauen Pulver gemengt, von dem man sie durch siedendes Wasser befreien kann.

*Chevreul* beobachtete, dafs das ebenerwähnte graue Pulver sich in Alkalien löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird, er gab ihm den Namen *Acide ellagique*, den wir mit *Ellagallussäure* wiedergeben.

*Braconnot* zeigte später, dafs sich diese Materie in gröfserer Menge bildet, wenn man gepulverte Galläpfel schwach befeuchtet in gelinder Wärme erhält, wobei man deutlich eine Reaction wie bei der geistigen Gährung wahrnimmt. Wird der Brei mit heifsem Wasser ausgezogen und durch Leinwand ausgeprefst, so fliefst eine trübe Flüssigkeit ab. Die trübende Materie ist Ellagallussäure; man löst in Kalilauge auf, filtrirt und läfst die klare kaum alkalisch reagirende Flüssigkeit an der Luft verdampfen, wo sich eine kalihaltige Verbindung in perlmutterglänzenden Schuppen abscheidet, welche nicht in reinem Wasser, aber in überschüssigem kaustischem Kali löslich sind. Aus diesen Kristallen erhält man durch Behandlung mit einer Säure, welche das Kali auszieht, reine Ellagallussäure; sie stellt ein bräunlichweifses geschmackloses Pulver dar, welches das Lackmus nicht röthet und die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien nicht austreibt; sie löst sich nicht in Ammoniak, verbindet sich aber damit zu einem unauflöslichen Pulver; mit Kalkwasser digerirt entzieht sie diesem den Kalk. Ueber ihre chemische Natur weifs man, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, sehr wenig. Nach der Untersuchung von *Pelouze* besitzt diese Säure dieselbe Zusammensetzung wie die getrocknete Gallussäure, $C_7 H_6 O_5$, sie verliert bei 100—120° 1 At. Wasser und wird zu $C_7 H_4 O_4$. Von der Materie, welche von *Robiquet* durch Behandlung der Gallussäure vermittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt wurde und die eine vollkommen gleiche Zusammensetzung besitzt, unterscheidet sie sich wesentlich durch ihre Farbe und durch die Unlöslichkeit ihrer Verbindung mit Kali. Trocken erhitzt liefert die Ellagallussäure einen grünlichgelben Dampf, der sich zu grünlichgelben durchsichtigen Nadeln verdichtet. Diese Kristalle hinterlassen durch partielle Zersetzung bei neuer Sublimation Kohle, sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure und sind daraus fällbar durch Wasser, sie lösen sich in Alkalien und werden durch Säuren daraus wieder gefällt, sie sind nicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Mit Salpetersäure gelinde erwärmt löst sich die Ellagallussäure mit blutrother Farbe; damit anhaltend erhitzt wird sie vollkommen zerstört und man erhält Oxalsäure.

Durch theilweise Auflösung der (unreinen?) Ellagallussäure in Alkohol (au moyen du digesteur destillatoire) zerlegte sie *Chevreul* in *Gallussäure*, einen gelben und rothen Farbstoff, eine stickstoffhaltige Materie und 1,14 p. c. Kalk und Eisen. *Grischon* fand die Ellagallussäure in der Tormentillwurzel.

## *Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung, welche der Gerbsäure in ihrem Verhalten ähnlich sind.*

Die *Chinarinden*, das im Handel vorkommende *Catechu* und sogenannte *Kinogummi*, die Rinden der *Tannen* und *Fichten* und viele andere Pflanzenstoffe enthalten mit der Gerbsäure verwandte Substanzen, insofern sie einen rein zusammenziehenden Geschmack und die Fähigkeit besitzen, sich mit thierischer Haut zu verbinden und Leimlösung in dicken Flocken zu fällen; sie unterscheiden sich aber von der eigentlichen Gerbsäure durch die gröfsere Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Mineralsäuren und durch ihre Eigenschaft, Eisenoxidsalze nicht violettschwarz, sondern tief dunkelgrün zu färben oder grau zu fällen, daher der Name *eisengrünender* und *eisengraufällender Gerbstoff*, mit dem man alle diese Substanzen zusammen bezeichnet hat. Gerbsäure, welche *Eisenoxidsalze violettschwarz* färbt und fällt, ist in den folgenden in der Medicin gebräuchlichen Pflanzen enthalten: Iris Pseud-Acorus, Sanguisorba officinalis, Trauben-Kerne (von Vitis vinifera) Rhusarten, Polygonum Bistorta, Arbutus Uva ursi, Myrobalani, Saxifraga crassifolia, Spiraea Filipendula, Lythrum Salicaria, Punica Granatum, Potentilla-, Geum- und Fragaria-Arten, Rosa, Thea, Nymphaea, Paeonia, Geranium sanguineum, Ervum Lens, Cynomorium coccineum, Alnus glutinosa, besonders Quercus-Arten (Galläpfel), Poterium Sanguisorba. Der *wässerige Auszug* der folgenden

Pflanzen *färbt Eisenoxidsalze grün:* Salvia, Veronica, Succisa pratensis, Asperula odorata, Alchemilla, Pulmonaria, Symphitum off., Anagallis, Vinca minor, ächte Chinarinden, Kino, Kaffee, Ulmus campestris, Sanicula europaea, Drosera rotundifolia, Rumex-Arten, Aesculus Hippocastanum, Vaccinium Vitis idaea, Cinnamomum, Rhabarber, Rhododendron, Ledum palustre, Pyrola, Alcornoque (cort.), Agrimonia Eupatoria, Spiraea Aruncus und Ulmaria, Pyrus Malus (cort.), Tormentilla, Tiliae (flores), Delphinium Consolida (flores), Aconitum, Pulsatilla, Clematis, viele Lippenblumen, als: Ocymum, Prunella, Melissa, Thymus, Scutellaria, Ajuga, Teucrium, Origanum, Hyssopus, Mentha, Lamium, Glechoma, Stachys, Ballota, Betonica, Marrubium u. a.; Euphrasia, Barbarea, Sisymbrium, Geranium robertianum, Althaea off., Catechu, Kino, Cortex adstringens brasiliensis, und mehrere andere Leguminosen, als: Ononis, Genista, Colutea u. s. w.; Hypericum perforatum, Serratula tinctoria, und mehrere Pflanzen mit zusammengesetzten Blumen, wie Eupatorium cannabinum, Tussilago, Tanacetum, Artemisia, Erigeron, Conyza squarrosa, Inula, Solidago Virgaurea, Arnica, Achillea, Hieracium, Lactuca, Lapsana, Betula alba, Populus; mehrere Farrenkräuter, als: Polypodium, Aspidium, Adianthum. Die folgenden enthalten *eisengrau fällende Gerbsäure:* Verbena off., Ratanhia, Artemisia vulg. und Absinthium, Bellis, Matricaria, Calendula, Urtica dioica. — Ob jedoch alle hier genannte Pflanzen, welche auf angezeigte Art reagiren, wirklich Gerbestoff enthalten, müssen weitere Versuche entscheiden.

Auf die verschiedenen Reactionen der adstringirenden Pflanzenauszüge gegen Eisen*oxyd*salze war man schon frühe aufmerksam, und hielt diejenigen, welche eine andere Reaction gaben, unter sich verschieden. Mit diesen verschiedenen Eigenschaften des *unreinen* Gerbestoffs ist auch in der Regel ein etwas abweichender Geschmack verbunden. So schmeckt der Gerbestoff der Eiche stark und sehr widerlich zusammenziehend; der sogenannte eisengrünende der China, des Catechu's u. s. w. minder unangenehm, mehr rein herb (übrigens auch nach den Pflanzen abweichend), und der eisengraufällende der Ratanhia am mindesten widerlich herb, zugleich bitter. Ferner lehrte die Erfahrung, dafs Pflanzen, welche eisenbläuenden Gerbestoff enthalten, anders wirken als solche, die eisengrünenden enthalten. Galläpfel, Eichenrinde wirken heftiger und werden viel weniger leicht ertragen als Catechu, Kino; noch milder ist Ratanhia, die am leichtesten vertragen wird. Man schlofs darum auch aus diesem verschiedenen Verhalten auf verschiedene Arten von Gerbestoff. — Indessen lehrten Erfahrungen von *Geiger*, dafs wenigstens die Reaction auf Eisenoxidsalze nichts entscheide, indem auf Zusatz von Säuren eisenbläuender gleichsam in eisengrünenden umgewandelt wird, (Gallustinktur, in Verbindung mit *Weinsäure* u. s. w., schlägt Eisenoxidsalze *grün* nieder) und umgekehrt eisengrün- und eisengrau-fällender Gerbestoff durch Abstumpfung der Säuren in eisenbläuenden umgewandelt wird (Catechu-, Kino-, China-, Weidenrinde-, Ratanhia-Auszug u. s. w., die mit Eisenoxidsalzen grüne Verbindungen gebildet haben, verwandeln die grüne Farbe *unter starker Verdunklung* in *blau* um, durch Zusatz von kohlensaurem Kalk-haltigen Pumpwasser; sehr geringe Mengen Kalkwasser, Kali, Ammoniak u. s. w. bewirken dasselbe. Digerirt man die Auszüge mit Eisenfeile, so fällen sie, wie schon *Waltl* beobachtete, sämmtlich die Eisenoxidsalze blauschwarz.) Es schien, dafs die grüne (und graue) Reaction des Gerbestoffs wenigstens grofsentheils von der Gegenwart freier Säure abhänge, und dafs aller Gerbestoff im *reinsten Zustande* identisch sey, und es erklärte sich hiernach auch das Vorkommen (sogenannter) verschiedener Arten in *derselben* Pflanze, z. B. in der Wurzel von Potentilla argentea und anserina ist eisenbläuender, in dem Kraut eisengrünender, eben so in den Blättern von Alnus glutinosa der bläuende, in der Rinde der grünende gefunden worden. Auch kann wohl in *denselben* Pflanzentheilen einmal eisengrünender, ein andermal eisenbläuender Gerbestoff gefunden werden, und die (zum Theil) verschiedene medicinische Wirksamkeit Gerbestoff-haltiger Pflanzen möchte wohl mit von der gröfsern oder

geringern Reichhaltigkeit derselben an Gerbestoff oder von andern Theilen abzuleiten seyn; da auch Pflanzen, welche denselben (eisenbläuenden u. s. w.) Gerbestoff enthalten, oft sehr verschieden wirken (Quercus, Geum urbanum u. s. w. — Vergl. hierüber *Geiger's* Erfahrungen im Magazin für Pharmacie Bd. 25. Heft 1 u. 3.). *Berzelius* zeigte später, dafs die grüne Farbe, welche der schwarzblaue Niederschlag von gerbestoffhaltigem Eisenoxid aus Gallustinktur auf Zusatz von Weinsteinsäure annimmt, von *gelbem* weinsteinsauren Eisenoxid herrührt, und er konnte die grüne Farbe des Chinagerbestoff-Eisenoxids nicht in blau umändern (vergl. hierüber Magazin für Pharm. Bd. 31. S. 262.).

## *Catechu.*

Unter dem Namen *Catechu* kommt im Handel das wässerige trockne Extract der *Acacia* sive *Mimosa Catechu* (*Wilden.*) in braunen viereckigen Stücken vor, welche einen stark zusammenziehenden, bittern, hintennach schwach süfslichen Geschmack besitzen. Dieses Extract enthält eine beträchtliche Menge mit kaltem Wasser ausziehbarer Gerbsäure, sehr wenig in ihren Eigenschaften von der aus den Galläpfeln abweichend. Man erhält sie nach *Berzelius* rein, wenn ein concentrirter kalter Auszug mit Schwefelsäure gefällt, der erhaltene Brei mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, zwischen Papier geprefst und alsdann noch feucht in heissem Wasser gelöst wird. Digerirt man nun die Flüssigkeit mit feingeriebenem kohlensauren Bleioxid, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und Barytsalze davon nicht mehr gefällt werden, so ist die aufgelöste Gerbsäure rein. Durch Abdampfen der kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit im leeren Raume erhält man eine durchsichtige, zusammenziehende, nicht kristallinische Masse, welche im Wasser und Alkohol leichtlöslich ist und im Uebrigen die Eigenschaften der Eichengerbsäure besitzt. An der Luft färbt sich die wässerige Lösung roth, schneller beim Erhitzen derselben; sie verliert beim Abdampfen an der Luft, indem die Farbe zunimmt, ihre Wiederauflöslichkeit im Wasser. Trocken erhitzt wird sie zersetzt, ohne dafs man übrigens hierbei ähnliche Produkte wie bei der Eichengerbsäure wahrgenommen hat. Ihr Verhalten in der Hitze so wie gegen Alkalien und Säuren bedarf einer genaueren Untersuchung.

## *Catechin.*

Der in kaltem Wasser unlösliche Theil des Catechu enthält eine eigenthümliche Materie, das *Catechin* (Tanningensäure, Catechusäure), welche die Fähigkeit besitzt, mit Bleioxid eine Verbindung einzugehen. Sie ist von *Büchner* entdeckt worden. Sie läfst sich leicht durch heifses Wasser oder warmen Alkohol aus dem Rückstand ausziehn. Dieser Auszug ist stets gefärbt und kann von den färbenden Theilen leicht durch Behandlung der kochenden Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxid befreit werden. Man setzt so lange von diesem Salze zu, bis die Flüssigkeit fast wasserhell erscheint, scheidet alsdann durch Zusatz von schwefelsaurem Natron das in der Flüssigkeit enthaltene Blei ab und läfst nach Absonderung des Niederschlags die klare Flüssigkeit erkalten, wo nach mehreren Stunden das *Catechin* kristallisirt (*Winkler*). Man kann es zur weiteren Reinigung in kochendem Wasser lösen, die Auflösung durch basisch essigsaures Bleioxid vollkommen fällen und aus dem Niederschlag durch Vertheilung desselben in warmem Wasser und Zersetzung vermittelst Schwefelwasserstoffsäure das *Catechin* abscheiden; durch das gebildete Schwefelblei wird es vollkommen entfärbt. Das zum Filtriren dienende Papier mufs durch Salzsäure vollkommen ausgewaschen werden, indem sich durch Berührung mit Kalk, Eisen oder einer Base das Catechin bei Zutritt der Luft färbt.

Das Catechin stellt ein äusserst feines, aus kleinen seidenglänzenden Nadeln bestehendes weifses Pulver dar, welches bei gelinder Erwärmung zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt und bei höherer Temperatur leicht braun gefärbt und zerlegt wird. Bis zum Braunwerden erhitzt soll es

nach *Büchner* in Gerbsäure verwandelt werden. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer (nach *Büchner* in 16000 Theilen), in heifsem sehr leicht löslich. Die gesättigte warme Lösung gerinnt beim Erkalten zu einem dicken Kristallbrei. Es löst sich in 2—3 Th. heifsem und in 6 Th. kaltem Alkohol, in 7—8 Th. kochendem und 120 Th. kaltem Aether. Die wässerige Lösung besitzt eine schwach saure Reaction auf Lackmus; sie zerlegt nicht die kohlensauren Alkalien und geht in trocknem Zustande eine Verbindung ein mit Ammoniakgas, welches im leeren Raume sich wieder davon trennt (*Svanberg*). Bleibt die Auflösung in kaltem Wasser mehrere Wochen an der Luft sich selbst überlassen, so trocknet sie bei dem Abdampfen in der Wärme zu einer rothen gesprungenen Masse ein, die sich mit Leichtigkeit wieder im Wasser löst. *Eisenoxidsalze* werden durch die Auflösung des Catechins intensiv grün gefärbt, essigsaures Bleioxid und Sublimatlösung werden davon gefällt, bei Zusatz von Ammoniak schlägt das Catechin das salpetersaure Silberoxid schwarz metallisch nieder; Kalkwasser wird davon nicht getrübt, es hebt seine alkalischen Eigenschaften nicht auf (*Büchner*); nach *Svanberg* schlägt es den essigsauren Kalk nieder. Leim- und Stärkelösung, Chinin-, Morphinsalze und Brechweinstein werden davon nicht gefällt. Nach der Analyse von *Svanberg*, welche der Bestätigung bedarf, enthält das Catechin in 100 Theilen 62,53 Kohlenstoff, 4,72 Wasserstoff, 32,75 Sauerstoff, wonach er die Formel $C_{15}\,H_{12}\,O_6$ berechnet; nach der letzteren würde es 62,94 Kohlenstoff, 4,11 Wasserstoff, 32,95 Sauerstoff enthalten.

Durch Behandlung mit reinen oder kohlensauren Alkalien färbt sich das Catechin bei Gegenwart von Luft unter Sauerstoffabsorbtion, es entstehen bei Anwendungen der ersteren schwarze, bei dem kohlensauren Kali rothe Lösungen. Es sind dies nach *Svanberg* Verbindungen des Alkali's mit neuen durch die Zersetzung des Catechins gebildeten Säuren; die eine nennt er *Japonsäure*, die andere *Rubinsäure.*

Die Japonsäure erhält man nach *Svanberg*, wenn man Catechin in überschüssiger Kalilauge auflöst, die Auflösung an der Luft mehrere Tage in gelinder Wärme stehen läfst, sodann mit Essigsäure übersättigt und zur Trockne abdampft. Der trockne Rückstand enthält saures japosaures Kali, von schwarzer Farbe und essigsaures Kali, welches letztere durch Waschen mit Weingeist entfernt wird. Das in Alkohol unlösliche saure japonsaure Kali löst man in heifsem Wasser und fällt die Japonsäure aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure.

In trocknem Zustande stellt die Japonsäure ein schwarzes Pulver dar, frisch niedergeschlagen und feucht löst sie sich in heifsem Wasser und setzt sich daraus in schwarzen Körnern nach dem Erkalten wieder ab; sie löst sich in Alkalien, ohne damit kristallisirbare Salze zu bilden. Die Salze der Erden und schweren Metalloxide werden von japonsauren Alkalien gefällt. Nach der Analyse von *Svanberg* wird die Zusammensetzung der Japonsäure durch die Formel $C_{12}\,H_8\,O_4 + aq$, die ihrer unlöslichen sauren Silberverbindung durch die Formel $C_{24}\,H_{16}\,O_8 + AgO$ ausgedrückt; hiernach würden 2 At. Säure 2 At. Wasser verlieren, indem sie sich mit einem Atom Silberoxid verbinden.

Durch Anwendung von kohlensaurem Kali erhält man aus dem Catechin die *Rubinsäure* auf einem dem so eben beschriebenen ganz gleichen Wege. Von ihren Eigenschaften ist nichts bekannt; sie bildet ein saures im Weingeist unlösliches Kalisalz von rother Farbe, welches Erd- und Metallsalze roth niederschlägt. Die Zusammensetzung der freien Säure, deren Eigenschaften mit denen der Japonsäure bis auf die Farbe übereinstimmen, ist die nemliche wie die der Japonsäure; der Analyse der Silberoxidverbindung nach ist ihre Formel im wasserfreien Zustande $C_{18}\,H_{12}\,O_9$. Die Bildung dieser Produkte ist bis jetzt unerklärt.

Nach einer Angabe von *Pelouze* zieht Aether aus dem trocknen Catechu eine Gerbsäure aus, die nach der Formel $C_{18}\,H_{18}\,O_8$ zusammengesetzt ist. Es bleibt einer näherenUntersuchung vorbehalten, zu entscheiden, ob diese Materie identisch mit dem Catechin ist, von dem sie in Hinsicht auf die Zusammensetzung abweicht.

## *Citronsäure. (Acidum citricum.)*

*Dreibasische Säure.*

*A.* Formel der Säure in dem Silbersalz: $C_{12}H_{10}O_{11} = \bar{C}i$.

*B.* Formel der bei 100° getrockneten Säure *D.*: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O = \bar{C}i + 3aq$.

*C.* Formel der durch Abkühlung kristallis. Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O, aq$.

*D.* Formel der bei 16° durch Verdunsten kristallisirten Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O + 2aq = \bar{C}i + 5aq$.

Entdeckt 1784 von *Scheele*. Sie ist fertig gebildet in dem Saft von *Citrus medica*, *Aurantium*, *Prunus Padus*, *Vaccinium Vitis Idaea* und *Oxicoccos*, *Rosa canina*, *Solanum dulcamara*, *Ribes Grossularia* und *rubrum*, *Vaccinium Myrtillus*, *Crataegus Aria*, *Prunus Cerasus*, *Fragaria vesca*, *Rubus idaeus*, *Chamaemorus*, *Aconitum lycoctonum*, *Capsicum annuum*, *Asarum europaeum*, *Helianthus tuberosus*, *Allium Cepa*, *Isatis tinctoria* u. s. w. enthalten.

§. 156. *Darstellung:* Aus dem citronsauren Kalk mit verdünnter Schwefelsäure. Man nimmt gewöhnlich ein dem Gewicht der Kreide, welche zur Darstellung des citronsauren Kalks aus Citronsaft oder aus Johannisbeerensaft gedient hat, gleiches Gewicht Schwefelsäurehydrat, das man mit 5 Th. Wasser verdünnt; der citronsaure Kalk wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und die Schwefelsäure langsam hinzugegossen. Durch gelinde Erwärmung wird die Zersetzung beschleunigt, ein Gehalt von citronsaurem Kalk erschwert die Kristallisation der Citronsäure, ein kleiner Ueberschufs von Schwefelsäure erleichtert sie. Der gebildete Gyps wird von der Flüssigkeit getrennt und diese bei gelinder Wärme zur Kristallisation, anfänglich in Gefäfsen von Blei über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade, abgedampft. Die erhaltenen Kristalle werden durch Behandlung mit Kohle und neue Kristallisationen farblos erhalten.

§. 157. *Eigenschaften:* Farblose, regelmäfsige, durchsichtige, rhombische, durch 4 Flächen zugespitzte Prismen von sehr saurem, angenehmen Geschmack; leicht löslich in ihrem gleichen Gewicht Wasser zu einer syrupdicken Flüssigkeit. Beim ruhigen Stehen und Verdampfen der kalt gesättigten concentrirten Auflösung bilden sich darin regelmäfsige Kristalle, welche bei 100° 9,4 p. c. (= 2 At.) Wasser verlieren und nach der Formel $\bar{C}i$, 5aq zusammengesetzt sind. Aus einer bei 100° gesättigten Auflösung erhält man beim Abkühlen Kristalle, welche bei 100° nichts am Gewichte verlieren und ihre Durchsichtigkeit behalten; ihre Formel ist $\bar{C}i$, 4aq. Die verdünnte wässerige Auflösung zersetzt sich nach und nach unter Schimmelbildung, sie wird zu Essigsäure, wenn sie einige Wochen mit Weingeist digerirt wird. (*Bergmann.*)

Die Kristalle der Säure *D* schmelzen in der Wärme unter Wasserverlust. Die Kristalle der Säure *C* schmelzen bei 130° ohne an Gewicht zu verlieren, über 150° tritt bei beiden Zersetzung ein. Wenn man die Schmelzung in dem Augenblicke unterbricht, wo man neben Wasserdämpfen andere flüchtige Produkte wahrnimmt, so bleibt im Rückstand eine durchsichtige, kaum gelblich gefärbte Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht; sie ist bei diesem Zeitpunkte in ein Gemenge von Aconitsäure und Citronsäure verwandelt. Bei steigender Temperatur tritt Zersetzung

ein, es entwickelt sich Kohlenoxidgas, Kohlensäure, Aceton, Essigsäure und zwei Pyrogensäuren; es bleibt bei rascher Destillation nur eine Spur kohliger Materie im Rückstand, bei langsamer Destillation bleibt gegen Ende eine rothbraune, durchsichtige, pechartige Masse, von dem Ansehen der Aloe, zuletzt eine voluminöse Kohle.

Mischt man 1 Th. kristallisirte Säure mit 4 Th. Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich bei gelinder Wärme eine reichliche Menge Kohlenoxidgas, setzt man später Wasser zu und unterwirft die Mischung der Destillation, so erhält man Essigsäure. Die bei 100° getrocknete Citronsäure enthält in 1 At. die Elemente von 2 At. Kohlenoxid, 2 At. Kohlensäure und 2 At. Essigsäurehydrat.

$$C_2 \quad O_4 = \text{Kohlensäure.}$$
$$C_2 \quad O_2 = \text{Kohlenoxid.}$$
$$C_8 H_{12} O_6 = 2 \text{ At. Essigsäure.}$$
$$H_4 O_2 = 2 \text{ At. Wasser.}$$
$$\text{1 At. Citronsäure } C_{12} H_{16} O_{14} = C_{12} H_{10} O_{11} + 3aq.$$

Beim Schmelzen mit einem Ueberschufs von Kalihydrat zerlegt sie sich in Kleesäure und Essigsäure. 1 At. Citronsäure enthält die Elemente von 2 At. Essigsäure, 2 At. Kleesäure und 2 At. Wasser.

$$C_8 H_{12} O_6 = 2 \text{ At. Essigsäure.}$$
$$C_4 \quad O_6 = 2 \text{ At. Kleesäure.}$$
$$H_4 O_2 = 2 \text{ At. Wasser.}$$
$$\text{1 At. krist. Citronsäure} = C_{12} H_{16} O_{14} = C_{12} H_{10} O_{11} + 3aq.$$

Die Auflösung der Säure reducirt Goldchlorid ohne Gasentwickelung, mit Manganhyperoxid erwärmt entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Essigsäure; mit Quecksilberoxid erwärmt entsteht unter lebhaftem Aufbrausen eine weifse feste Masse, welche nach *Vauquelin* Essigsäure enthält.

Die Citronsäure mufs sich ohne Rückstand in Alkohol lösen und darf in Kalkwasser keinen Niederschlag hervorbringen. Kalkwasser mit einigen Tropfen Citronsäure versetzt, giebt damit eine klare Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen trübt und ein weifses in Säuren ohne Aufbrausen lösliches Pulver absetzt.

## *Citronsaure Salze.*

Die Citronsäure bildet mit den Basen neutrale und basische Salze. Die Formel der neutralen dreibasischen Salze ist:

$$\bar{C}i + 3MO + aq$$

sie sind hiernach der Säure *C* analog zusammengesetzt, indem darin das Hydratwasser vertreten ist durch 1 Aeq. Metalloxid; sie enthalten noch 1 Aeq. Wasser, was sie bei gewöhnlicher (Silbersalz) oder in höherer Temperatur verlieren; ihre Zusammensetzung ist alsdann analog der Säure *B*.

$$\bar{C}i + 3MO.$$

In den basischen citronsauren Salzen ist das Kristallwasser der vorhergehenden Salze ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid,

$$\bar{C}i + 3MO + MO$$

oder sie enthalten aufser 1 Aeq. Basis, was das Kristallwasser in der Säure *C* vertritt, noch 1 At. Kristallwasser, und sie besitzen in diesem Fall eine der Säure *D* ähnliche Zusammensetzung,

$$\bar{C}i + 3MO + \left.\begin{matrix} MO \\ H_2O \end{matrix}\right\}$$

Von zweibasischen citronsauren Salzen ist nur das Bleisalz untersucht, in diesem Salz sind nur 2 At. Hydratwasser der Säure *D* ersetzt.

Die citronsauren Salze entwickeln beim Erhitzen unter Aufschäumen und Schwärzung eine saure Flüssigkeit.

Wenn man ein trocknes citronsauros Salz, $\overline{\text{Ci}} + 3\text{MO}$, durch eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol zersetzt, in der Art also, dafs der sich abscheidenden Säure nur 3 At. auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxids und des Wasserstoffs der Chlorwasserstoffsäure gebildeten Wassers dargeboten werden, so zerlegt sie sich in Aconitsäurehydrat und in die Säure *C*, nemlich das Citronsäurehydrat, was 1 At. Kristallwasser enthält. (*Berzelius.*) Nemlich:

in 3 At. Aconitsäurehydrat $C_{12}H_{12}O_{12} = 3(C_4H_2O_3 + aq)$
und 2 At. Citronsäurehydrat $C_{24}H_{36}O_{30} = 2(C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O + aq)$
$C_{36}H_{48}O_{42} = 3(C_{12}H_{10}O_{11} + 3aq)$

Dies ist die nemliche Zersetzung, die sie in höheren Temperaturen durch Wasserverlust erfährt.

*Citronsaures Ammoniak* ist ein sehr lösliches kristallisirbares Salz; es ist nicht untersucht.

## *Citronsaures Aethyloxid.*

Formel: $\overline{\text{Ci}}$, 3AeO (*Dumas*). Zuerst dargestellt von *Thenard.*

*Darstellung: Malaguti* giebt folgende Vorschrift zu seiner Darstellung: 90 Th. kristallisirte Citronsäure, 110 Alkohol von 0,814 spec. Gewicht und 50 Th. Schwefelsäurehydrat werden mit einander gemischt und solange in einer Retorte erwärmt, bis Aethyloxid überzugehen anfängt; bei diesem Zeitpunkt mischt man den Rückstand mit Wasser, wo citronsaures Aethyloxid in Gestalt eines ölartigen Körpers zu Boden fällt; durch Waschen mit Wasser wird er von der freien Säure, durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Blutkohle von färbenden Materien befreit. Aus der Auflösung in Alkohol bleibt er nach dem Verdunsten rein zurück.

*Eigenschaften:* Oelartige Flüssigkeit von schwachem, dem Olivenöl ähnlichen Geruch und unangenehm bitterem Geschmack, von 1,142 spec. Gewicht, färbt sich bei 270°, kommt bei 283° ins Sieden, wobei ein grofser Theil zersetzt wird; neben unzersetztem citronsaurem Aethyloxid geht hierbei ein brauner ölartiger Körper (Pyrocitronsäure), Alkohol und brennbare Gase über, im Rückstand bleibt Kohle. Durch kaustische Kali- und Natronlauge wird er in citronsaure Alkalien und Alkohol zersetzt; durch Chlorgas und Brom erleidet er keine merkliche Veränderung, Iod scheint eine chemische Verbindung damit einzugehen. In der Kälte lösen Schwefelsäurehydrat, Salpetersäure und Salzsäure das citronsaure Aethyloxid auf, durch Zusatz von Wasser wird es ohne Veränderung wieder gefällt, beim Erwärmen der Auflösungen tritt Zersetzung ein.

Einbasisches oder zweibasisches citronsaures Aethyloxid, d. h. ein sogenanntes saures Salz ist nicht bekannt.

*Citronsaures Methyloxid, Glyceryloxid* etc. sind nicht bekannt.

## *Citronsaures Kali.*

Formel: $\overline{\text{Ci}}$, 3KO; $\overline{\text{Ci}}, \left.\begin{matrix}2\text{KO}\\ \text{aq}\end{matrix}\right\}$; $\overline{\text{Ci}}, \left.\begin{matrix}\text{KO}\\ 2\text{aq}\end{matrix}\right\}$. Diese Salze sind nicht untersucht, man weifs nur, dafs sie leichtlöslich und schwierig kristallisirbar sind.

## *Citronsaures Natron.*

Formel des dreibasischen Salzes: $\overline{\text{Ci}}$, 3NaO, 11aq (*Berzelius*). — Dieses Salz kristallisirt beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in grofsen, regelmäfsigen, an der Luft unveränderlichen Kristallen, welche 11 At. Kristallwasser enthalten; bei 100° verlieren sie $17\frac{1}{2}$ p. c., nemlich 7 At. Wasser, es bleibt $\overline{\text{Ci}}$, 3NaO, 4aq. Die Citronsäure und das Kri-

stallwasser dieses Salzes enthalten beide eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen. Bei 190—200° werden die vier letzten Atome Wasser ausgetrieben. Meistens verwandelt sich hierbei eine kleine Quantität dieses Salzes in aconitsaures Natron, bei 230° wird es gelb. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich.

*Zweibasisches citronsaures Natron;* $\overline{Ci}, \left.\begin{matrix}2NaO\\H_2O\end{matrix}\right\}$ — Dieses Salz erhält man durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung des dreibasischen Salzes, der man halb so viel Citronsäure zugesetzt hat, als es bereits enthält. Die Flüssigkeit erstarrt zuletzt zu einem Haufwerke von feinen prismatischen Kristallen von angenehm säuerlichem Geschmack.

*Einbasisches citronsaures Natron;* $\overline{Ci}, \left.\begin{matrix}NaO\\2H_2O\end{matrix}\right\}$ — Beim Abdampfen einer Auflösung des dreibasischen Natronsalzes, der man noch einmal so viel Citronsäure zugesetzt hat, als sie enthält, erhält man eine klare, dem Gummi ähnliche, nicht kristallinische Masse, welche in der Wärme kristallinisch wird. Dieses Salz verändert sich nicht an der Luft und löst sich in kochendem Alkohol in geringer Menge, aus der erkalteten gesättigten Auflösung setzt es sich in kristallinischen Körnern ab.

*Citronsaurer Baryt.* Formel: $\overline{Ci}$, 3BaO, 7aq (*Berzelius*). — Wird eine Lösung von citronsaurem Natron in eine Auflösung von Chlorbarium getropft, so erhält man ein weifses Pulver von der angegebenen Zusammensetzung; bei 150° verliert es im Ganzen 6 Atome Wasser, es bleibt citronsaurer Baryt mit 1 At. Wasser $\overline{Ci}$, 3BaO, aq. Dieses letzte Atom Wasser wird durch eine Temperatur von 190° vollständig ausgetrieben.

Vermischt man eine siedendheifse Auflösung von Chlorbarium und freier Citronsäure mit einer heifsen Auflösung von citronsaurem Natron solange der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird und läfst nun die Flüssigkeit erkalten, so setzt sich ein leichtes kristallinisches Pulver ab, was nach der Formel $2\overline{Ci}, \left.\begin{matrix}5BaO\\H_2O\end{matrix}\right\} + 7aq$ zusammengesetzt ist und das als eine Doppelverbindung von 1 Atom kristallisirtem dreibasischen citronsauren Baryt $\overline{Ci}$, 3BaO, 7aq mit 1 Atom zweibasischem Salz $\overline{Ci}, \left.\begin{matrix}2BaO\\H_2O\end{matrix}\right\}$ angesehen werden mufs. Das nemliche Salz bildet sich beim Abdampfen einer mit Citronsäure übersättigten heifsen Lösung von essigsaurem Baryt.

*Citronsaurer Kalk;* $\overline{Ci}$, 3CaO, 4aq (*Berzelius*). — Dieses Salz entsteht durch Vermischen einer Auflösung von Chlorcalcium mit citronsaurem Natron in Gestalt eines weifsen Niederschlags, der bei 100° 3 At. Wasser in höherer Temperatur den letzten Atom verliert. Der Niederschlag, der sich beim Erhitzen von Citronsäure mit überschüssigem Kalkwasser bildet, ist ein basisches Salz und nach der Formel $\overline{Ci}, 3CaO + \left.\begin{matrix}CaO\\aq\end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt, bei 100° verliert es 1 Atom Wasser und wird zu $\overline{Ci}$, 3CaO, CaO. Beide Niederschläge lösen sich in einem Ueberschufs von Säure auf, die Auflösung giebt bei vollständiger Sättigung nach dem Erkalten blätterige Kristalle, die beim Waschen Säure verlieren und basisches Salz zurücklassen.

Durch Sättigung von Citronsaft mit kohlensaurem Kalk erhält man ein Gemenge des neutralen und basischen Salzes in unreinem Zustande; es wird in Sicilien und Frankreich benutzt zur Darstellung der Citronsäure. Zu diesem Zwecke wird der Saft von gewöhnlich gefaulten oder in Fäulnifs begriffenen Citronen sich selbst überlassen, wo er bald in Gährung geräth und vollkommen klar wird. Er wird von dem schleimigen Bodensatz durch Filtriren getrennt und in der Wärme mit Kreide zuletzt mit Kalkmilch gesättigt. Der erhaltene Niederschlag wird mit heifsem Wasser so lange behandelt als dieses noch gefärbt wird. Wenn dieses Auswaschen

nicht mit grofser Sorgfalt geschieht, so erhält man daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure eine gefärbte Citronsäure, die nur mit Schwierigkeit kristallisirt.

*Tillay* wendet mit Vortheil den Saft der Johannisbeeren zur Darstellung des citronsauren Kalkes an; er wird der Gährung überlassen, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit wie Citronsaft behandelt. 100 Th. Johannisbeeren liefern 10 Th. Alkohol von 20° B. und 1 Th. Citronsäure.

*Talkerde, Thonerde* und *Manganoxidul* bilden mit der Citronsäure ein unlösliches neutrales und ein lösliches sauer reagirendes Salz.

*Citronsaures Eisenoxidul* ist kristallisirbar, schwerlöslich, wird durch kaustisches Kali nicht gefällt und löst sich in citronsaurem Natron auf. Das Eisenoxidsalz ist löslich mit brauner Farbe.

*Citronsaures Zinkoxid* ist schwerlöslich.

*Dreibasisches citronsaures Bleioxid*, Ci, 3PbO, aq, entsteht, wenn eine Auflösung von citronsaurem Natron mit überschüssigem essigsaurem Bleioxid gemischt und der erhaltene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird. Man erhält ein weifses Pulver, was sich beim Waschen mit Wasser in zweibasisches Salz, das sich auflöst, und in überbasisches citronsaures Bleioxid zersetzt, was unauflöslich zurückbleibt; es ist in Ammoniak löslich.

*Zweibasisches citronsaures Bleioxid*, $\bar{Ci}, \left.\begin{matrix}2PbO\\H_2O\end{matrix}\right\} + 2aq$. Giefst man eine heifse Auflösung von essigsaurem Bleioxid in eine gleichfalls heifse Lösung von Citronsäure, so löst sich der anfänglich gebildete Niederschlag nach und nach wieder auf und man erhält beim Erkalten der Flüssigkeit dieses Salz in Körnern. Es enthält 2 At. Wasser, welche bei 110° nicht ausgetrieben werden. Es zerlegt sich beim Waschen mit Wasser. Wenn man umgekehrt Citronsäure zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxid bringt, so entsteht ein überbasisches Salz.

*Ueberbasisches citronsaures Bleioxid*, $\bar{Ci}$, 6PbO. Bei Digestion eines der beschriebenen Bleisalze mit einem Ueberschufs von basisch essigsaurem Bleioxid entsteht dieses Salz; es ist ein weifses in Wasser unlösliches Pulver.

Uebergiefst man dreibasisches citronsaures Bleioxid mit weniger Ammoniak, als zu seiner völligen Auflösung erforderlich ist, so bleibt ein citronsaures Bleioxid, welches auf 1 Atom Säure 4 At. Bleioxid enthält, $\bar{Ci}, 3PbO, \left.\begin{matrix}PbO\\H_2O\end{matrix}\right\}$

*Ueberbasisches citronsaures Kupferoxid*, $\bar{Ci}$, 4CuO. Eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxid, der man Citronsäure zugesetzt hat, trübt sich beim Erhitzen, es fällt ein grünes kristallinisches Pulver nieder, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust hellblau wird.

*Citronsaures Silberoxid*; $\bar{Ci}$, 3AgO, aq. — Durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit einem citronsauren Salz erhält man einen blendend weifsen, pulverigen Niederschlag, welcher unter 16° gewaschen und getrocknet 1 Atom Wasser enthält, was es bei 20—25° schon verliert. Mit einem glühenden Körper berührt verbrennt das Salz unter Rücklassung von kohlehaltigem Silber mit einer schwachen Verpuffung.

*Citronsaures Antimonoxid-Kali*; $\bar{Ci}, Sb_2O_3 + \bar{Ci}, 3KO + 5aq$ (*Thaulow*). Blendendweifse prismatische Kristalle, hart und leicht in Pulver zu verwandeln; sie verlieren bei 190° ihr Kristallwasser.

### *Zersetzungsprodukte der Citronsäure durch Wärme.*

Wenn man kristallisirte Citronsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so verliert sie eine Zeitlang Wasser, ohne dafs sich brenzliche Produkte bilden. Wenn man die Schmelzung in der Periode unterbricht, wo man die Erzeugung von gasförmigen oder sauren flüchtigen Produkten bemerkt, so bleibt im Rückstande eine gelbliche nichtkristallinische Masse, welche nach *Dahlström* und *Berzelius* identisch in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten mit einer in dem *Aconitum napellus* vorkommenden Säure ist, welche davon den Namen *Aconitsäure* erhielt. Obwohl diese Identität bis jetzt nicht mit Gewifsheit dargethan ist, so soll nichtsdestoweniger die Aconitsäure in dem Folgenden beschrieben werden.

Wenn man kristallisirte Citronsäure bei sehr raschem Feuer der trocknen Destillation unterwirft, so färbt sich der Rückstand dunkler, zuletzt braunschwarz; unterbricht man die Destillation, wenn derselbe pechartig geworden ist und man das Uebergehen von braun gefärbten Dämpfen bemerkt, so hat man in der Vorlage zwei Flüssigkeiten, eine schwere, ölartige, schwach gelblich gefärbte, und eine darüber schwimmende farblose; beide sind äusserst sauer und von ätzendem Geschmack; die obere leichtere läfst sich mit Wasser mischen, die andere ölartige sinkt im Wasser zu Boden. Mischt man die obere, leichtere, mit ihrem 10fachen Volum Wasser und überläfst sie dem Verdampfen an der Luft, so setzen sich daraus rhombische Octaeder oder rhombische Prismen mit aufgesetzten Octaederflächen ab, welche in allen ihren Eigenschaften identisch sind mit der von *Baup* unter dem Namen *Citricicsäure* beschriebenen Verbindung.

Die ölartige Materie löst sich ohne Rückstand in heifsem Wasser und diese Auflösung giebt beim Erkalten oder Verdampfen an der Luft Kristalle von anderer Form wie die so eben erwähnten; die ölartige Substanz ist nach *Robiquet's* Analyse wasserfreie Pyrocitronsäure.

Bei sehr langsam geleiteter Destillation von 150—175° setzen sich bei 150° in dem obern Theile der Retorte weifse kristallinische Nadeln an, bei 175° erscheinen farblose oder gelbliche Tropfen von einer geringen Menge wässeriger Produkte begleitet, bei 210—240° geht eine ölartige, sehr saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit über, bei 270° bläht sich der Rückstand auf, es erscheinen dunkelgelb gefärbte Dämpfe und als letztes Produkt erhält man eine gelbe Substanz von weicher, gleichsam fettartiger Consistenz. Das spec. Gewicht der übergehenden flüssigen Produkte nimmt mit der Dauer der Destillation zu, das ölartige Produkt, was sich von der sauren Flüssigkeit, ohne sich damit zu mischen, in Gestalt eines schweren, dunkel gefärbten Oeles trennt, besitzt ein spec. Gewicht von 1,242 bis 1,300. Während der ganzen Dauer der Destillation entwickelt sich ein Gemenge von Gasarten, welche aus Kohlensäuregas, Kohlenoxidgas und Aceton bestehen. (*Robiquet.*)

Die sauren wässerigen Flüssigkeiten enthalten zwei in ihren Eigenschaften verschiedene, in ihrer Zusammensetzung hingegen gleiche Pyrogensäuren.

Wenn man das bei möglichst rascher Destillation erhaltene flüssige Produkt mit vielem Wasser vermischt und einige Zeit ruhig stehen läfst, so erhält man anfänglich beim Verdampfen Kristalle die sich in 17 Th. Wasser bei 10° lösen. Später erhält man die andere Pyrogensäure. Werden aber die flüssigen Produkte dieser Destillation sich selbst überlassen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit nach und nach zu einer festen Kristallmasse, welche sich viel leichter in kaltem Wasser löst und stets eine schmierige Beschaffenheit behält.

Es ist nun evident, dafs die Destillationsprodukte der Citronsäure keine Pyrocitronsäure enthalten, sondern eine Materie, aus der sich diese Säure durch Wasseraufnahme bildet. Der Wassergehalt dieser Produkte reicht nemlich bei weitem nicht hin, um die kristallisirte Säure, welche daraus nach Wasserzusatz erhalten wird, bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst

zu erhalten; demohngeachtet behalten sie lange Zeit hindurch ihre flüssige Beschaffenheit, und da eins derselben ganz die Zusammensetzung der wasserfreien Pyrocitronsäure besitzt, so ist es möglich, dafs die leicht löslichen Kristalle sich nur durch einen verschiedenen Hydratzustand von der *Acide citricique* des Hrn. *Baup* unterscheiden. Es ist übrigens denkbar, dafs die Verschiedenheit der erhaltenen Destillationsprodukte abhängig ist von dem Zustande der Säure, die man der Destillation unterworfen hat. Man weifs, dafs im Handel zwei Arten von kristallisirter Citronsäure vorkommen. Die eine davon enthält 4 Atome Wasser und verliert bei 100° nichts an ihrem Gewichte, die andere enthält 5 Atome und verliert bei 100° 2 Atome Wasser. In diesen beiden Hydratzuständen besitzt die Citronsäure offenbar eine verschiedene Constitution; denn es läfst sich wenigstens nicht erklären, warum die Säure mit 4 Atomen Wasser das vierte Atom Wasser unter denselben Umständen nicht verliert, in welchen es die andere mit so grofser Leichtigkeit abgiebt. Dieser Gegenstand bedarf jedenfalls einer neuen und gründlichen Untersuchung.

Die Kristallform der löslicheren Modifikation der Pyrocitronsäure ist unbekannt, nach *Baup* löst sich 1 Theil in 0,42 Wasser; die Salze, welche diese Säure bildet, sind verschieden von einander, oft durch ihre Zusammensetzung, immer durch ihre Kristallform und ihre andern Eigenschaften; sie giebt mit Ammoniak ein saures Salz, welches stets nur 2 Aeq. Wasser enthält; mit Kali bildet sie ein doppelt und ein vierfach saures Salz, und mit Silberoxid bildet sie eine Verbindung, welche mit 1 At. Wasser kristallisirt, ein, wie *Baup* bemerkt, bei den Silbersalzen höchst seltner Fall. Wenn aber aus der Analyse ihrer andern Salze sich herausstellen sollte, dafs dieses Silbersalz die wasserfreie Verbindung der Säure ist, so würde daraus hervorgehen, dafs die Zusammensetzung dieser Säure durch die Formel $C_{10}\,H_6\,O_4 + aq$ ausgedrückt werden mufs. Alle diese Angaben sind einer Notiz von *Baup* (Biblioth. univ. B. 32 août 1838) entnommen.

## *Aconitsäure.*

Formel: $C_4\,H_2\,O_3 + aq$. Symb.: $\overline{A}t$.

Diese Säure ist von *Peschier* in dem *Aconitum napellus* entdeckt worden; ihre Analyse so wie die Kenntnifs der Zusammensetzung ihrer Salze verdankt man *L. A. Buchner* (Sohn). Die Aconitsäure scheint identisch mit der in dem *Equisetum fluviatile, limosum* etc. vorkommenden Säure zu seyn, welche darin von *Braconnot* zuerst beobachtet und von *Regnault* näher untersucht worden ist.

Die Aconitsäure entsteht nach *Berzelius* und *Dahlström* durch gelindes Schmelzen der Citronsäure bis zum Erscheinen von brenzlichen Produkten; sie bildet sich ferner wenn wasserfreie citronsaure Salze durch eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol zersetzt werden. (Siehe citronsaure Salze.)

*Darstellung* aus dem *Aconitum Napellus* nach *Buchner.* Man vertheilt aconitsaures Bleioxid in seinem 20fachen Gewichte Wasser und leitet solange Schwefelwasserstoff durch das Gemenge, bis die vollkommene Zersetzung erfolgt und freies Schwefelwasserstoffgas bemerkbar ist. Man filtrirt die Flkssigkeit von dem gebildeten Schwefelblei ab und dampft sie bei gelinder Wärme bis zur Syrupdicke ein, wo sie nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Durch Auflösung in Aether und Verdampfen an der Luft wird sie gereinigt. Auf dieselbe Weise verfährt man mit dem Bleisalz, welches aus dem Safte des *Equisetum fluviatile* oder *limosum* erhalten wurde. Bei der Behandlung der Säure mit Aether bleiben aconitsaurer Kalk oder Bittererde, die derselben beigemischt seyn können, aufgelöst zurück.

*Eigenschaften:* Aus dem *Aconitum napellus* dargestellt. Weiſse, warzig kristallinische Masse, welche beim Abdampfen leicht efflorescirt und an den Wänden in die Höhe steigt; sie kann nicht in regelmäſsigen Kristallen erhalten werden, sondern bildet stets nur ein Haufwerk von feinen Kristallen; sie ist luftbeständig, geruchlos, leicht im Wasser löslich, von angenehm saurem, leicht zusammenziehendem Geschmack; sie ist in Aether und Alkohol leicht löslich, beim Verdunsten dieser Auflösungen kristallisirt sie in derben Krusten oder zarten Verästelungen, sie bräunt sich bei 130°, schmilzt bei 140° und kommt ins Sieden bei 160°, die schmelzende Säure ist rothbraun gefärbt; lange Zeit im Schmelzen erhalten sublimiren ölartige Tropfen, welche kristallinisch erstarren, während eine braune zähe Masse zurückbleibt von sehr bitterem Geschmack, welche nicht kristallisirbar und an der Luft zerflieſslich ist. In einer Retorte einer raschen Destillation unterworfen, destillirt eine hellgelbe sauerschmeckende Flüssigkeit über, begleitet von ölartigen braunen Tropfen von scharfem Geschmack und empyreumatischem Geruch. Durch Verdampfen des Destillats erhält man daraus kleine kurze Prismen von saurem Geschmack, welche mit Bleioxid ein im Wasser schwer, doch leichter als aconitsaures Bleioxid, lösliches Salz geben.

Die von *Regnault* aus dem *Equisetum fluviatile* dargestellte Säure besitzt die nemlichen Eigenschaften wie die aus dem *Aconitum napellus*, mit dem einzigen Unterschied, daſs sie sich vollkommen ohne Zersetzung verflüchtigt, wenn die Hitze gemäſsigt erhalten wird; bei höheren Temperaturen scheint sie dennoch zersetzt zu werden. *Regnault* beschrieb diese Säure als Maleinsäure, mit welcher sie eine gleiche Zusammensetzung besitzt; allein da die Maleinsäure nicht im Schmelzen erhalten werden kann, ohne daſs sie hierdurch in Fumarsäure übergeht und diese Verwandlung nicht an der Equisetsäure beobachtet worden ist, so fehlt der Hauptbeweis für diese Identität. Die durch Schmelzen der Citronsäure erhaltene Aconitsäure, welche *Baup Citridicsäure* nennt, kristallisirt nach diesem Chemiker in sehr kleinen Flittern oder vierseitigen Blättchen, welche sich gewöhnlich mit ihren entgegengesetzten Winkeln vereinigen und dann dünne an ihren Rändern gezähnte Platten bilden. Sie löst sich in 3 Th. Wasser von 15° und in 2 Th. Alkohol von 88 p. c.

## *Aconitsaure Salze.*

Mit den Basen bildet die Aconitsäure die aconitsauren Salze; sie sind von *Buchner* Sohn näher untersucht worden. Die Salze mit alkalischer Basis sind im Wasser löslich, alle übrigen sind schwer oder unauflöslich. Werden Kalk-, Baryt- oder Bittererde- und Zinkoxid-Salze mit einer Auflösung eines löslichen aconitsauren Salzes vermischt, so erhält man keinen Niederschlag; beim langen Stehen oder Abdampfen einer concentrirten Auflösung eines Kalksalzes mit einem löslichen aconitsauren Salze bilden sich kurze glänzende Säulen von aconitsaurem Kalk, welche im Wasser nicht, leicht in Mineralsäuren löslich sind. Beim Erhitzen dieser Salze tritt Schwärzung und Zersetzung ein, bei dem Silbersalz bleibt eine Verbindung von Kohle mit Silber, es entwickelt sich reine Kohlensäure und geringe Mengen einer sauren kristallinischen Materie.

Sättigt man geschmolzene Citronsäure mit kohlensaurem Natron, so bleibt nach Abscheidung des citronsauren Natrons eine Mutterlauge, welche nichtkristallisirbares aconitsaures Natron enthält, durch Behandlung der eingetrockneten Masse mit Weingeist von 0,833 spec. Gewicht löst sich das aconitsaure Natron auf, das citronsaure Natron bleibt zurück. Die aus Citronsäure dargestellte Aconitsäure bildet nach *Baup* mit Kali und Natron saure Salze, welche sich kristallisiren lassen. Mit Ammoniak entsteht ein saures Salz von körniger Beschaffenheit, löslich in 6 Theilen Wasser von 15°. Essigsaures Blei und salpetersaures Quecksilberoxidul werden von der Säure weiſs niedergeschlagen, das Eisenchlorid in gelati-

nösen zimmtfarbigen Flocken. Das Silbersalz verpufft. Das neutrale Ammoniak-, Kali- und Natronsalz sind nach *Buchner* schwierig kristallisirbar, im Wasser sehr leicht löslich. Doppelt aconitsaures Ammoniak ist leicht in Form kleiner warzig zusammengehäufter Prismen zu erhalten. *Aconitsaures Eisenoxid* ist ein brauner, unlöslicher, dem bernsteinsauren Eisenoxid ähnlicher Niederschlag *).

*Aconitsaurer Baryt.* Formel: $\overline{At}$, BaO. — Wenn die Säure aus dem *Aconitum napellus* mit Barytwasser im Ueberschufs vermischt wird, so entsteht anfänglich eine leichte Trübung, nach einiger Zeit gerinnt aber die Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse, die sich in freier Säure leicht wieder löst. Dieser Niederschlag wird durch Stehen in der Flüssigkeit oder beim Trocknen nicht kristallinisch (*Buchner*). Die Säure aus dem *Equisetum fluviatile* verhält sich gegen Barytwasser ganz ähnlich, nur verwandelt sich die entstandene Gallerte nach dem Auspressen und Trocknen in glänzende kristallinische Blättchen (*Regnault*). Von den letzteren lösen sich bei 20° 11,17 in 100 Th. Wasser (*Regnault*). Die Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten Barytsalzes wird nach *Regnault* durch die Formel $\overline{At}$, BaO, aq ausgedrückt. Der berechnete Wassergehalt beträgt 6,665 p. c. (gefunden 7,297). Nach *Buchner* verloren 100 Th. Salz 13,75 Wasser = 2 Atome.

*Aconitsaurer Kalk.* In dem Safte des *Aconitum napellus* ist dieses Salz fertig gebildet vorhanden, beim Abdampfen scheidet es sich als schmutzig weifser körniger Absatz ab. Manches Aconitum ist so reich an diesem Salze, dafs seine Menge dem Gewicht nach so viel als der im Wasser lösliche Theil des Extracts beträgt. Nach der Behandlung des Extractes mit Wasser bleibt dieses Salz zurück. Es dient zur Darstellung des *aconitsauren Bleioxids.*

*Aconitsaure Bittererde.* In dem Safte des *Equisetum fluviatile* findet sich eine reichliche Menge von aconitsaurer Bittererde.

*Aconitsaures Bleioxid;* $\overline{At}$, PbO, aq (*Buchner*). Neutrales essigsaures Bleioxid erzeugt in wässeriger Aconitsäure oder einem löslichen aconitsauren Salze einen blendend weifsen Niederschlag, welcher keine kristallinische Beschaffenheit annimmt; er ist wenig löslich in siedendem Wasser, die bei dieser Temperatur gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten keine Kristalle ab. Das getrocknete Salz verliert bei 140° 5,29 p. c. Wasser = 1 Atom. Aus dem unreinen aconitsauren Kalk erhält man dieses Salz, indem man seine Auflösung in verdünnter Salpetersäure mit essigsaurem Bleioxid vermischt. Aus dem Safte des *Equisetum fluviatile* dargestellt ist es sehr unrein, gemengt mit phosphorsauren und Bittererde-Salzen. *Regnault* sättigte deshalb den Saft mit etwas überschüssigem kohlensaurem Natron, sodann mit essigsaurem Baryt, wodurch schwefel- und phosphorsaurer Baryt gefällt werden. Nach der Scheidung dieses Niederschlags durch Filtration bringt essigsaures Bleioxid in dieser Flüssigkeit einen häufigen schwach gelblich gefärbten Niederschlag von aconitsaurem Bleioxid hervor. Man zersetzt dieses unreine Salz durch Schwefelwasserstoff und digerirt die erhaltene Säure mit Thierkohle, sättigt sie sodann mit kohlensaurem Kalk und verwandelt den gebildeten aconitsauren Kalk durch kohlensaures Ammoniak in aconitsaures Ammoniak, welches aufs neue mit essigsaurem Bleioxid gefällt ein blendend weifses aconitsaures

*) Die Beschreibung der Eigenschaften der aconitsauren Salze, in welcher als Beobachter *Buchner* angeführt ist, beziehen sich auf die Aconitsäure aus dem *Aconitum napellus;* die von *Regnault* dargestellten Salze waren aus Equisetsäure erhalten.

Bleioxid liefert. Die Behandlung der unreinen Säure mit Kalk bezweckt eine vollständige Trennung der Phosphorsäure, die sich an Basen gebunden in dem Saft des *Equisetum fluviatile* vorfindet.

*Aconitsaures Kupferoxid;* $\overline{At}$, CuO. Lösliches Salz von grüner Farbe, welches beim Sieden seiner wässerigen Auflösung Kupferoxidul fallen läfst. (*Buchner.*)

*Aconitsaures Quecksilberoxid;* $\overline{At}$, HgO. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid wird erst nach längerer Zeit von aconitsaurem Natron schwach getrübt. Durch Behandlung des rothen Oxids mit wässeriger Aconitsäure erhält man ein weifses schwerlösliches Salz, was beim anhaltenden Kochen mit Wasser sich grau färbt. Das Oxidulsalz entsteht als ein weifser körnig kristallinischer Niederschlag, wenn aconitsaures Natron mit einem löslichen Quecksilberoxidulsalz vermischt wird. (*Buchner.*)

*Aconitsaures Silberoxid;* $\overline{At}$, AgO. Salpetersaures Silberoxid wird durch freie Aconitsäure nicht gefällt, durch lösliche aconitsaure Alkalien erhält man daraus einen weifsen pulverigen Niederschlag, welcher sich nicht wie das maleinsaure Salz in kristallinische Blättchen verwandelt. Es wird trocken erhitzt mit einer schwachen Verpuffung unter Entwickelung brauner Dämpfe zersetzt, im Rückstande bleibt eine Verbindung von Silber mit Kohle. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung eines grauen Pulvers zersetzt; hierbei bemerkt man keine Gasentwickelung. Das rückbleibende Silbersalz scheint eine eigenthümliche Säure zu enthalten (*Buchner*). Das aconitsaure Silberoxid aus dem *Equisetum fluviatile* bildet einen weifsen käsigen Niederschlag, der bei 120° sein Gewicht nicht ändert, bei 148 — 150° tritt Zersetzung unter schwacher Verpuffung ein. Es bleibt eine Verbindung von Kohle mit Silber ($C_2$ Ag), welche dunkelgrau metallisch glänzend ist, und es geht neben Kohlensäure eine kristallinische saure Materie über, welche in Bleisalzen einen Niederschlag hervorbringt. (*Regnault.*)

## Pyrocitronsäure.

Synonyme: *Acide citricique Baup.*) — Symb.: $\overline{Cic}$ + aq. Formel: $C_4 H_4 O_3$ + aq.

*Darstellung:* Bei der Destillation der Citronsäure erhält man in der Vorlage zwei Flüssigkeiten, von denen sich die obere mit Wasser mischen läfst, während sich die andere, ölartige, nur nach und nach damit verbindet, indem sie zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Man trennt die letztere von der darauf schwimmenden, mischt diese mit ihrem dreifachen Volum Wasser und läfst sie an der Luft verdampfen, wo sich nach einigen Tagen harte durchsichtige Kristalle absetzen. Sobald sich ihre Quantität nicht mehr vermehrt, trennt man sie von der Flüssigkeit, in der sie sich gebildet haben, und reinigt sie durch mehrmalige Kristallisation aus der heifs gesättigten wässerigen Auflösung.

*Eigenschaften:* Diese Säure kristallisirt in rhombischen Blättern mit zugespitzten Rändern, oder in Rhombenoctaedern, deren Grundform die gerade rhombische Säule ist; die Kristalle sind in einer durch die stumpfen Endkanten des Octaeders parallelen Ebene leicht in glänzenden Blättern spaltbar; sie ist geruchlos, von stark saurem Geschmack. Sie löst sich bei 10° in 17 Th., bei 20° in 12 Th. Wasser, in heifserem Wasser löst sie sich reichlicher; 1 Th. löst sich in 4 Th. Alkohol von 88 p. c.; sie ist in Aether löslich. Sie verlieren bei 120° nichts an ihrem Gewichte, schmelzen bei 160°, wobei weifse reizende Dämpfe entweichen, bei fortgesetztem Erhitzen sind sie ohne Rückstand flüchtig; schnell und rasch erhitzt schwärzt sich die Säure.

## *Pyrocitronsaure Salze.*

Die Pyrocitronsäure schlägt die sauren und basischen Bleisalze nieder und ertheilt den Eisensalzen eine röthliche Färbung; ihre löslichen Salze bewirken in Blei-, Silber- und Quecksilber-Salzen weifse Niederschläge, in Eisenoxidsalzen einen rothen Niederschlag; sie bildet neutrale und saure Salze.

*Pyrocitronsaures Ammoniak.* Die Auflösung des neutralen Salzes verliert beim Verdampfen Ammoniak und giebt Kristalle von saurem Salz. Das saure Ammoniaksalz, Cic, $AdH_4O$, kristallisirt in zweierlei Formen, welche durch einen verschiedenen Wassergehalt bedingt werden. Die Kristalle, welche sich in einer concentrirten Auflösung bei 20° bilden, enthalten 1 At. Wasser ($\overline{C}ic$, $AdH_4O$, aq), sie bilden tafelförmige oder prismatische, durchsichtige, an der Luft unveränderliche Prismen, welche sich bei 12,5° in $1\frac{1}{4}$ Th. Wasser lösen. Bei gewöhnlicher oder niedrige Temperaturen gebildet enthalten die Kristalle 3 At. Kristallwasser, $\overline{C}ic$, $AdH_4O$, 3aq, von welchen sie an der Luft, indem sie zerfallen, 2 At. verlieren. Diese Kristalle bilden lange, an den Enden zugespitzte Prismen oder lange Nadeln. (*Baup.*)

*Pyrocitronsaures Aethyloxid;* $\overline{C}ic$, AeO ($C_9H_{14}O_4$) (*Malaguti*). Zu seiner Darstellung löst man Pyrocitronsäure in 4 Th. Alkohol und leitet durch die Auflösung einen Strom trocknen salzsauren Gases, während man sie im Wasserbade der Siedhitze des Alkohols aussetzt. Sobald die Hälfte des Alkohols überdestillirt ist, mischt man den Rückstand mit Wasser, wo sich eine grofse Menge pyrocitronsaures Aethyloxid niederschlägt, was man durch Waschen mit Wasser reinigt.

*Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige Flüssigkeit von bitterem durchdringendem Geschmack und aromatischem, dem Calmus ähnlichen Geruch, von 1,040 spec. Gewicht bei 18,5°, mischbar in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündlich, der erhitzte Dampf brennt mit weifser Flamme; nicht flüchtig, kommt bei 225° ins Aufwallen, wobei die Temperatur unter Zersetzung steigt. Das Verhalten gegen Alkalien ist dem der andern Aethylverbindungen ähnlich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Verbindung unter Absatz von Kohle geschwärzt. (*Malaguti.*)

*Pyrocitronsaures Kali und Natron* sind sehr leicht in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche, nicht in regelmäfsigen Formen zu erhaltende Salze. Das saure Natronsalz kristallisirt in undurchsichtigen, faserigen, sehr löslichen Kristallen.

*Pyrocitronsaurer Baryt;* $\overline{C}ic$, BaO. Das neutrale Salz wird beim Verdampfen in kristallinischen Krusten erhalten und ist löslicher als das Kalksalz. Das saure Salz, $2\overline{C}ic$, BaO, 2aq (*Baup*), kristallisirt in kleinen rhombischen, an der Luft unveränderlichen Tafeln.

*Pyrocitronsaurer Strontian.* Strontian bildet mit der Pyrocitronsäure dem sauren und neutralen Barytsalze ähnliche Verbindungen.

*Pyrocitronsaurer Kalk, neutraler;* $\overline{C}ic$, CaO, aq (*Baup*). Kristallisirt in kleinen Prismen, löst sich bei 18° in 45 Th. Wasser, unlöslich in Alkohol. Das saure Salz, $2\overline{C}ic$, CaO, 3aq (*Baup*), besteht aus kleinen blätterigen, an der Luft unveränderlichen Kristallen, welche bei 12° in 13 — 14 Th. Wasser löslich sind.

*Pyrocitronsaure Magnesia.* Das neutrale Salz ist nicht kristallisirbar. Das saure ist leicht löslich und kristallisirt in glänzenden Blättchen.

*Pyrocitronsaures Bleioxid;* $\overline{C}ic$, PbO, aq (*Baup*). Weifser, pulveriger, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *Manganoxidulsalz* ist blafsroth, ziemlich löslich; das *Nickeloxidsalz* ist blafsgrünlichblau, schwerlöslich; das *Kupferoxidsalz* bildet kleine regelmäfsige, blaugrüne, wenig lösliche Kristalle; das *Silbersalz* ist ein weifses kristallinisches Pulver, es besteht aus $\overline{C}ic$, AgO (*Baup*).

Es ist unentschieden, zu welcher Klasse von Säuren die zweite Pyrocitronsäure gerechnet werden mufs. Sie bleibt in der Mutterlauge, aus der die beschriebene Pyrocitronsäure sich abgeschieden hat, und wird daraus durch Abdampfen kristallisirt erhalten, nachdem die Auflösung Syrupdicke angenommen hat. Die Salze so wie die Eigenschaften dieser Säure sind sehr wenig bekannt, da man sie in reinem Zustande bis jetzt nicht dargestellt hat. Siehe S. 871.

## *Zweibasische Säuren.*

### *Weinsäure.* Symb. $\overline{T}$.

*Synonyme:* Weinsteinsäure (Acidum tartaricum), wesentliches Weinsteinsalz (Sal essentiale Tartari).

Formel der kristallisirten Säure: $C_8 H_8 O_{10} + 2aq$.
Formel der Säure in den zweibasischen Salzen: $C_8 H_8 O_{10}$. Symb. $\overline{T}$.
Formel der Säure in dem Brechweinstein: $C_8 H_4 O_8$.

Von *Scheele* zuerst 1770 dargestellt. *Vorkommen:* In dem Saft der Weintrauben, den Tamarinden, Ananas, Pfeffer, Maulbeeren, Sauerampfer, in den Wurzeln von *Triticum repens, Leontodon Taraxacum,* in den Beeren von *Rhus Coriaria, Rheum rhaponticum, Agave americana,* in dem Krapp, den Kartoffeln, als weinsaurer Kalk in den Früchten von *Rhus Typhinum,* der Meerzwiebel, Krappwurzel, Quassiaholze, den Knollen des *Helianthus tuberosus.*

§. 158. *Darstellung:* Die gewöhnlichste Methode der Darstellung der Weinsäure beruht auf der Zersetzung des weinsauren Kalks durch verdünnte Schwefelsäure. Den weinsauren Kalk erhält man durch Behandlung des sauren weinsauren Kali's mit kohlensaurem Kalk, oder durch Zersetzung des neutralen weinsauren Kali's durch Chlorcalcium. Ein Theil Schwefelsäurehydrat reicht genau hin zur Zersetzung von 2,6 trocknem weinsaurem Kalk; gewöhnlich nimmt man zur Zersetzung des weinsauren Kalks auf 5 Theile verbrauchten Weinstein 3 Theile concentrirte Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird mit 6 — 8 Th. Wasser verdünnt und mit dem noch feuchten weinsauren Kalk einige Minuten gekocht oder längere Zeit in gelinder Wärme erhalten. Indem sich die Schwefelsäure mit dem Kalk vereinigt, entsteht Gyps und Weinsäurehydrat, das sich im Wasser löst. Nach dem völligen Erkalten wird die Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand sorgfältig ausgewaschen, die concentrirten Flüssigkeiten in gelinder Wärme verdampft, wobei der sich abscheidende Gyps stets aus der Flüssigkeit entfernt wird. Gewöhnlich werden die durchs Auswaschen des Gypses erhaltenen, an Säure armen, Flüssigkeiten anstatt des Wassers benutzt, um die Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des weinsauren Kalks dient, zu verdünnen.

Die bis zur Syrupdicke in Gefäfsen von Blei, anfänglich über freiem Feuer zuletzt im Wasserbade concentrirte Weinsäure läfst man an einem warmen Orte stehend kristallisiren.

Die erhaltenen Kristalle werden durch neue Kristallisationen von anhängender Schwefelsäure gereinigt; bei Anwendung von rohem Weinstein zur Darstellung des weinsauren Kalks sind die ersten Kristalle braun gefärbt, bei diesen wird mit Vortheil die Kohle und namentlich frisch niedergeschlagenes Schwefelblei, was als Nebenprodukt bei vielen andern Prozessen gewonnen wird, als Entfärbungsmittel angewendet. Die Mutterlauge der ersten Kristallisation giebt bei gelindem Verdampfen eine neue Kristallisation von gefärbten Kristallen; die letzte Mutterlauge wird im Grofsen zur Zersetzung von frischem weinsaurem Kalk wieder benutzt. Ein Ueberschufs von Schwefelsäure befördert im hohen Grade die Kristallisation der Weinsäure.

Minder rein (nemlich etwas kalihaltig), wiewohl zu technischen Zwekken vollkommen anwendbar, erhält man die Weinsäure direct aus dem Weinstein auf folgende Weise: Man löst in Gefäfsen von Blei $1\frac{1}{2}$ Theil Weinstein in 1 Theil siedender concentrirter Salzsäure von 1,24 spec. Gewicht und läfst erkalten, wo die Hälfte des Kali's im Weinstein als Chlorkalium herauskristallisirt; man dampft nun die Flüssigkeit zur möglichsten Entfernung der freien Salzsäure bis zur Syrupdicke über freiem Feuer ab, mischt diese Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Wasser, wodurch $\frac{4}{5}$ der andern Hälfte des Kali's als Weinstein wieder abgeschieden wird. Nach Absonderung dieses Niederschlags, der zu neuen Operationen zur Anwendung kommt, dampft man die Flüssigkeit zur schwachen Syrupconsistenz ab und setzt derselben noch warm die Hälfte des Gewichtes vom verbrauchten Weinstein concentrirte Schwefelsäure zu. Die noch vorhandene Salzsäure wird hierdurch ausgetrieben und man erhält nach dem Erkalten eine reichliche Kristallisation von Weinsäure, die man wie oben reinigt.

§. 159. *Eigenschaften:* Die Weinsäure kristallisirt in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen mit abgestumpften Seitenkanten, oder in sechsseitigen, mit drei Flächen zugeschärften Prismen von 1,75 spec. Gewicht; gewöhnlich entstehen bei langsamer Kristallisation tafelförmige Kristalle, indem zwei parallele Flächen sich stärker als die andere ausbilden. Die Kristalle sind luftbeständig, geruchlos, von angenehmem, stark saurem Geschmack; sie lösen sich in $1\frac{1}{2}$ Th. kaltem, leichter in heifsem Wasser, sie lösen sich in Alkohol. Die verdünnte wässerige Auflösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Schimmelbildung, die weingeistige verwandelt sich beim Erhitzen in einbasisches weinsaures Aethyloxid. Die Weinsäure erleidet durch Schmelzen eine besondere Zersetzung und liefert eine Reihe von neuen Produkten.

Die kristallisirte Weinsäure enthält ihrer Zusammensetzung nach die Elemente von 1 At. Essigsäurehydrat, 2 At. Kleesäurehydrat, oder von 2 At. Ameisensäurehydrat und 1 At. wasserfreier Aepfelsäure. Durch Behandlung mit überschüssigen, wässerigen, concentrirten Alkalien bei erhöhter Temperatur zerfällt sie vollständig in essigsaures und kleesaures Alkali (*Gay-Lussac*), mit Hyperoxiden in Ameisensäure, Kohlensäure und in weinsaures Oxidulsalz, sie schlägt aus Goldchlorid und Goldoxid-Verbindungen metallisches Gold, ohne Entwickelung von Kohlensäure, nieder (*Pelletier*). In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte schwierig, in der Wärme unter Schwärzung und Entwickelung von Kohlenoxid und schwefliger Säure; sie liefert durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein reichliche Menge Ameisensäure.

Die Weinsäure schlägt Kalk-, Baryt- und Strontian-Wasser und essigsaures Bleioxid weifs nieder, diese Niederschläge lösen sich in überschüs-

siger Säure, sie fällt nicht eine Lösung von Chlorcalcium, -Barium oder Strontium. In nicht zu verdünnten Kalisalzen bringt sie einen kristallinischen Niederschlag von Weinstein hervor, der sich nicht in überschüssiger Säure, aber leicht in Salzsäure löst.

Einer Menge von Metallsalzen zugesetzt, verlieren diese ihre Fähigkeit durch Alkalien gefällt zu werden.

Sie dient als Reagens auf Kali.

*Prüfung auf ihre Reinheit:* Die reine Weinsäure darf an der Luft nicht feucht werden und im Wasser oder Weingeist gelöst keinen Rückstand hinterlassen; ihre wässerige Lösung darf mit Barytsalzen und Schwefelwasserstoffsäure keinen Niederschlag geben.

## *Weinsaure Salze.*

**§. 160.** Die Weinsäure bildet mit den Basen *zwei* Reihen von Salzen. Die eine Reihe enthält *ein* Aeq. Metalloxid und 1 Aeq. Wasser, die andere enthält *zwei* Aeq. Metalloxid. Die letzteren sind neutral, die ersteren besitzen eine sauere Reaction. Die beiden Atome Basis, welche nöthig sind, um mit 1 At. Säure ein neutrales Salz zu bilden, können seyn 2 Aeq. einer und derselben Basis, oder zwei Aeq. verschiedener Basen; hieraus ergiebt sich eine neue Reihe von Salzen, welche zwei verschiedene Basen enthalten. Mit Antimonoxid und Kali vereinigt sich die Weinsäure in verschiedenen Verhältnissen; der sogenannte Brechweinstein enthält 3 Aeq. Antimonoxid (= 1 Atom) und 1 Aeq. Kali auf 1 At. Säure; er mufs als ein basisches Salz betrachtet werden. Beim trocknen Erhitzen der weinsauren Salze zerlegen sie sich unter Verbreitung eines eigenthümlichen, dem gebrannten Zucker ähnlichen, Geruches. Der trockne Brechweinstein verliert, auf 200° erhitzt, ohne seine Farbe zu verändern, 2 At. Wasser, welches aus den Bestandtheilen der wasserfreien Weinsäure oder auf Kosten des Sauerstoffs des Oxids und des Wasserstoffs der Säure gebildet wird; er tritt in Beziehung auf seine Zusammensetzung in diesem Zustande aus der Reihe der weinsauren Salze heraus; bei Berührung mit Wasser wird das abgeschiedene Wasser wieder aufgenommen und der Brechweinstein seinen Eigenschaften nach wieder hergestellt. Bei 300° erleidet der Brechweinstein die nemliche Zersetzung, welche die übrigen weinsauren Salze erfahren.

Die im Wasser leichtlöslichen neutralen weinsauren Salze werden durch Zusatz von Säure schwerlöslich, die schwer- oder unlöslichen werden löslicher. Die unlöslichen weinsauren Salze unterscheiden sich von allen andern dadurch, dafs sie sich in Kalilauge oder Ammoniak vollkommen lösen. Aus den löslichen Verbindungen der Weinsäure mit Kali und Antimon- oder Eisenoxid schlagen verdünnte Säuren basische Salze von Antimon- oder Eisenoxid nieder.

Die Verbindungen der Weinsäure mit Basen gehören zu den merkwürdigsten in der organischen Chemie, sie sind bei weitem nicht gründlich genug erforscht, und es ist zu erwarten, dafs ein genaues Studium Licht über zahllose andere Verbindungen ähnlicher Art verbreiten wird.

*Weinsaures Ammoniak.* a) *Neutrales;* $\bar{T}$, $2AdH_4O + 2aq$ (*Dulk*). Man erhält dieses Salz beim gelinden Verdampfen einer mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirten Auflösung von Weinsäure, der man zu Ende etwas überschüssiges kohlensaures Ammoniak zusetzt. Es kristallisirt in geschobenen vierseitigen Säulen mit vorherrschenden schiefen Endflächen. Die Auflösung verliert beim Abdampfen in der Wärme Ammoniak und geht in saures Salz über.

b) *Saures;* $\bar{T}$, $AdH_4O$, aq (*Dulk*). Durch Zusatz von Säure zu dem neutralen Salze entsteht in concentrirten Lösungen ein weifser Brei, der sich in kaltem Wasser schwierig, in heifsem leicht löst und daraus in glänzenden Schuppen beim Erkalten kristallisirt.

*Weinsaures Aethyloxid, saures;* $\bar{T}$, AeO, aq (*Guerin Varry*). Entsteht beim Contact von kristallisirter Weinsäure mit Alkohol in der Kälte, schneller und vollständiger in der Wärme. *Darstellung:* Man fällt *weinsaures Aethyloxid-Baryt* vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure und dampft die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure ab. *Eigenschaften:* Verlängerte rhombische Prismen, oder weifse, geruchlose, kristallinische Masse, von süfslich saurem Geschmack, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich im Aether. Die verdünnte wässerige Lösung lange Zeit im Sieden erhalten zerlegt sich in Alkohol, welcher überdestillirt, und in Weinsäure, die in der Flüssigkeit bleibt. Auf einem Platinblech erhitzt verbrennt sie mit dem Geruch der Weinsäure und einer leuchtenden Flamme; sie wird bei 30° weich, bei 90° zu einem flüssigen Syrup, bei 140° dünnflüssiger, bei 165° tritt Zersetzung ein; bei höherer Temperatur erhält man als Produkte der Zersetzung Alkohol, Wasser, Essigsäure, essigsaures Aethyloxid, Kohlensäure und brennbare Gase, ein empyreumatisches Oel und eine dem Aceton ähnliche, brennbare, flüchtige Flüssigkeit; sie hinterläfst Kohle. Eine verdünnte wässerige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Schimmelbildung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung bei 66° ohne Schwärzung, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Zink und Eisen lösen sich in der wässerigen Auflösung mit Entwickelung von Wasserstoffgas; Zinn wird davon nicht angegriffen. Barytwasser wird davon anfänglich getrübt, der Niederschlag verschwindet, wenn die Flüssigkeit der Neutralität sich nähert, und kommt durch einen Ueberschufs von Säure wieder zum Vorschein. Strontianwasser wird davon nicht gefällt. Kalkwasser wird davon getrübt, der Niederschlag verschwindet durch Zusatz von Säuren. Essigsaures Bleioxid wird in verdünnter Auflösung davon nicht getrübt, in concentrirten Mischungen setzen sich perlmutterglänzende in Salpetersäure lösliche Kristalle ab.

Kalisalze werden davon nicht zersetzt. (*Guerin Varry.*)

*Weinsaures Aethyloxid-Ammoniumoxid;* $\bar{T}$, AeO, $AdH_4O$. Glänzende, leichtlösliche, seidenartig faserige Masse. (*Guerin Varry.*)

*Weinsaures Methyloxid, saures;* $\bar{T}$, MeO, aq. *Darstellung:* Ein Theil kristallisirte Weinsäure wird in ihrem gleichen Gewichte Methyloxidhydrat (Holzgeist) gelöst und mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Das freie Methyloxidhydrat wird alsdann durch Verdampfen entfernt, der Rückstand in seinem halben Gewichte Wasser gelöst. Durch Verdampfen dieser Auflösung an der Luft erhält man kristallisirtes *weinsaures Methyloxid.* *Eigenschaften:* Weifse kristallinische Masse, die aus feinen Prismen mit graden Endflächen besteht. Die Kristalle sind geruchlos, von saurem nicht süfsem Geschmack; wird an der Luft nicht feucht und ist in kaltem Wasser leicht, in kochendem in allen Verhältnissen löslich; sie lösen sich in Alkohol und Holzgeist, wenig in Aether. Das übrige Verhalten ist dem des weinsauren Aethyloxids ähnlich. Kalk-, Baryt- und Strontianwasser werden von ihrer wässerigen Lösung getrübt, der Niederschlag verschwindet durch überschüssige Säure. Mit Kalilauge erhält man bei

Ueberschufs von Säure einen nicht kristallinischen, milchigen Niederschlag, der in vielem Wasser löslich ist. Mit Natronlauge erhält man unter denselben Umständen einen körnigen Niederschlag. Kali- und Natronsalze erleiden davon keine Zersetzung. Essigsaures Bleioxid wird in weifsen Flocken gefällt, die bei einem Ueberschufs des Fällungsmittels kristallinisch werden. Salpetersaures Silberoxid wird davon weifs gefällt, der Niederschlag ist wenig löslich im Wasser. (*Guerin Varry.*)

### *Saures weinsaures Kali (Kali bitartaricum).*

Formel: $\bar{T}$, KO, $H_2O$.

*Synonyme: Weinstein* (Tartarus, Bitartras kalicus cum aqua, Tartras kalicus seu Potassae acidulus).

Der Weinstein ist wohl so lange bekannt als der Wein aus Trauben. Die Reinigung des Weinsteins erfand man aber erst im 18ten Jahrhundert; *Scheele* entdeckte zuerst 1769 seine Bestandtheile.

*Vorkommen:* Findet sich in vielen Pflanzensäften, besonders reichlich in dem Traubensaft; der Gehalt des Saftes an diesem Salze wechselt je nach der Zeit der Reife, in unreifen Trauben ist eine gröfsere Menge enthalten als in reifen; es setzt sich aus dem Wein beim Aufbewahren ab und bildet auf dem Holz der Fässer mehr oder weniger dicke, steinartige, von weifsem Wein gelbe oder bräunliche, von rothem Wein rothe Krusten, *roher Weinstein.* Gewöhnlich ist der junge Wein mit diesem Salze nicht gesättigt, allein beim Aufbewahren verdunstet eine gewisse Menge Flüssigkeit, und mit dem Wein, den man zugiefst um das Fafs voll zu erhalten, kommt zu dem schon darin enthaltenen Weinstein eine neue Quantität hinzu, nach 1 bis 2 Jahren ist der Wein damit gesättigt und von diesem Zeitpunkte an setzt sich bei weiterem Verdunsten und Auffüllen Weinstein ab. Weine von schlechten Jahrgängen setzen übrigens schon im ersten Jahre Weinstein ab.

§. 161. *Darstellung:* Die Darstellung des Weinsteins geschieht im Grofsen niemals direct aus seinen Bestandtheilen, sondern beschränkt sich auf eine Reinigung des im Handel vorkommenden durch eine neue Kristallisation, wobei man die färbenden Theile durch Thonerde, Kohle, Eiweifs hinwegnimmt. Beim Erkalten grofser Quantitäten heifs gesättigter Auflösungen von Weinstein scheiden sich beim ruhigen Stehen Kristalle an der Oberfläche der Flüssigkeit ab und bilden eine feste Decke, daher der Name *Weinsteinrahm, Cremor tartari.*

§. 162. *Eigenschaften:* Weifse, durchsichtige oder durchscheinende, meistens matte, ziemlich harte, schiefe rhombische Säulen mit abgestumpften Seitenecken und scharfen Seitenkanten, oder ungleich sechsseitige Säulen mit zwei Flächen zugeschärft; die Flächen sind meistens sehr ungleich ausgedehnt und die Kristalle bilden unsymmetrisch zusammenhängende Krusten, sie knirschen zwischen den Zähnen und besitzen einen schwach säuerlichen Geschmack, röthen Lackmus und sind luftbeständig; für sich erhitzt schmelzen sie unter Aufblähen, verbreiten den eigenthümlichen Geruch, der alle weinsauren Salze charakterisirt, und liefern bei der trocknen Destillation *feste brenzliche Weinsäure.* Der Weinstein ist in Alkohol unlöslich, leichtlöslich in concentrirten Mineralsäu-

ren. Ein Theil Weinstein löst sich in 18 Theilen siedendem und 184 Th. Wasser von 20° C.

Seiner Schwerauflöslichkeit wegen wird dieses Salz überall gebildet, wo neutrale weinsaure Salze, welche Kali enthalten, mit andern Säuren oder überhaupt Kalisalze mit überschüssiger Weinsäure in nicht zu verdünnter Lösung mit einander in Berührung gebracht werden. Zusatz von Alkohol befördert die Abscheidung des Salzes.

Der Weinstein enthält stets weinsauren Kalk (1 bis 1½ p. c.); er dient im gereinigten Zustande zur Darstellung des reinen kohlensauren Kali's, was man durch Glühen und Auslaugen des kohligen Rückstandes (*schwarzen Flufs*) erhält. 100 Weinstein hinterlassen ein Gemenge von 8,75 Kohle mit 31,25 kohlensaurem Kali (*Brunner*). Bei Anwendung von rohem Weinstein enthält der Rückstand Cyankalium. Eine Mischung von 2 Theilen Salpeter und 1 Th. Weinstein verbrennt beim Anzünden mit einer glühenden Kohle zu einer weifsen Masse von kohlensaurem Kali (*weifser Flufs*). Der Weinstein dient in der Färberei als Beizmittel, er besitzt die Eigenschaft, eine grofse Menge Metalloxide zu lösen.

In der Medicin dient der Weinstein als Purgirmittel, entweder allein oder in Verbindung mit Borax.

*Neutrales weinsaures Kali (Kali tartaricum).* Formel: $\bar{T}$, 2KO.

*Synonyme:* Tartarisirter Weinstein, auflöslicher Weinstein (Tartarus tartarisatus, Tartarus solubilis, Sal vegetabile, Tartras kalicus seu Potassae).

Das neutrale weinsaure Kali war im 17ten Jahrhundert schon *Lemery* bekannt.

§. 163. Man erhält das neutrale weinsaure Kali, wenn eine wässerige erhitzte Lösung von kohlensaurem Kali (1 Theil in 6—8 Theilen Wasser) so lange mit gereinigtem Weinsteinpulver versetzt wird, als noch Aufbrausen entsteht, und bis die Flüssigkeit vollkommen neutral ist (d. h. weder Lackmus noch Rhabarber ändert u. s. w.). Die klare reine Lösung wird zur Kristallisation oder gewöhnlicher zur Trockne verdampft. Beim Sättigen der Kalilösung mit Weinstein mufs ein geräumiges Gefäfs (von Zinn, Porcellan u. s. w.) genommen, und der Weinstein nur in kleinen Mengen unter Umrühren zugesetzt werden; man prüft die Flüssigkeit öfters, ob sie neutral ist; im Fall sie sauer reagirt, versetzt man sie wieder mit wenig Kali, bis sie neutral ist (zu 1 Theil einfach kohlensaurem Kali braucht man fast 2⁴/₅ Theile Weinstein). Die neutrale Flüssigkeit verdünnt man noch mit 6—8 Theilen Wasser und erhitzt sie zum Sieden, scheidet den gebildeten Niederschlag von weinsaurem Kalk durch Filtration und stellt sie 24 Stunden an einen kühlen Ort. Die klare Flüssigkeit verdunstet man, zuletzt unter fleifsigem Umrühren, bis sie eine noch feuchte bröckelnde Masse ist, welche, auf Papier ausgebreitet, bei mäfsiger Wärme (in der Dörre) ausgetrocknet wird. Oder man verdampft sie bis zur Syrupsdicke und überläfst sie bei mäfsiger Wärme der Kristallisation, welche namentlich bei überschüssigem Alkali leicht nach mehrern Tagen erfolgt. Das trockene Salz mufs in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden.

§. 164. Die *Eigenschaften* des neutralen weinsauren Kali's sind: Es kristallisirt in farblos durchsichtigen, geraden rhomboidischen Säulen, mit zwei Flächen zugeschärft. Nach *Bernhardi* ist die Kernform das Tetraeder (in Apotheken wird es gewöhnlich als eine weifse pulverige Salzmasse er-

halten). **Schmeckt milde salzig, etwas bitterlich.** — Wird durch Hitze zerstört. Säuren schlagen daraus Weinstein nieder. — **An der Luft ist es in reinem Zustande unveränderlich, in feuchter Luft zieht es Wasser an, ohne völlig zu zerfliefsen; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in seinem gleichen Gewicht Wasser. In Weingeist ist es wenig löslich.**

*Prüfung auf seine Reinheit:* Das Salz mufs schön weifs seyn, sich leicht und vollständig in der angegebenen Menge Wasser lösen; die Lösung mufs neutral seyn, sie darf beim Verdünnen mit 10 Theilen Wasser nach einiger Zeit keinen weifsen pulverigen Niederschlag bilden, mit Hydrothionsäure sich nicht färben; Silbersolution und Chlorbariumlösung dürfen in der mit freier Salpetersäure versetzten, und von dem niedergefallenen Weinstein abgesonderten Flüssigkeit keine Niederschläge bilden (geringe Trübungen schaden jedoch der medicinischen Anwendung nichts).

*Medicinische Anwendung:* Das neutrale weinsaure Kali wird in Lösungen gegeben. (Es in Pulver- oder Pillen-Form zu geben, ist, wegen dem Feuchtwerden desselben, weniger angemessen; wenigstens mufs es dann in wohlverschlossenen Gefäfsen an trockenen Orten aufbewahrt werden.) Das Salz ist leicht zerlegbar; Säuren, mehrere Neutral- und Mittel-Salze, Glaubersalz, Kochsalz, Bittersalz u. s. w. zerlegen es.

## *Weinsaures Kali-Ammoniumoxid.*

Formel: $\overline{T}$, KO, $AdH_4O$ + aq.

*Synonyme:* Ammoniakhaltiger auflöslicher Weinstein (Tartarus ammoniatus, Tartarus solubilis ammoniacalis, Tartras Potassae et Ammoniae, Tartras kalico-ammonicus cum aqua).

Der wahre auflösliche Weinstein war schon im 17ten Jahrhundert bekannt. *Bucholz* lehrte ihn aber erst 1805 in reiner Gestalt, in Kristallform, bereiten.

**§. 165. Zur Darstellung des weinsauren Kali-Ammoniaks wird Weinstein mit Ammoniak gesättiget, und die neutrale Verbindung kristallisirt.** Am einfachsten löst man gepulverten Weinstein geradezu in starkem ätzenden Salmiakgeist unter fleifsigem Schütteln in verschlossenen Gefäfsen auf, unter vorsichtigem Erwärmen, bis nichts mehr aufgenommen wird, wobei aber das Ammoniak noch etwas vorwalten mufs. Oder man bringt Weinsteinpulver mit seinem doppelten Gewicht Wasser bis fast zum Kochpunkte, und setzt so lange trockenes kohlensaures Ammoniak zu, als noch Brausen entsteht, und bis letzteres selbst durch den Geruch zu bemerken ist. — Die Lösung wird heifs durch dichte Leinwand kolirt und erkalten gelassen, wo das Salz nach einigen Tagen anschiefst. Die von den Kristallen abgegossene Flüssigkeit wird schnell verdampft, und wenn sie sich trübt, wieder mit Ammoniak versetzt und kristallisirt. So verfährt man, so lange noch Kristalle zu erhalten sind. Diese werden zwischen Fliefspapier, so schnell als möglich, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in wohlverschlossenen Gefäfsen an einem kühlen Orte aufbewahrt. — *Gempt* übergiefst die Auflösung des Weinsteins in Aetzammoniak mit Weingeist von 85 p. c., nach der Art, wie man beim schwefelsauren Kupferammoniak verfährt. Es schiefsen nach einigen Tagen schöne Kristalle von weinsaurem Ammoniak-Kali an (Archiv des Apothekervereins im nördl. Deutschland, Bd. XI. S. 370). Nach *Duflos* und *Geigers* Erfahrung ist dieses bei Anwendung von *starkem concentrirten* Salmiakgeist unnöthig; das Salz scheidet sich auch aus der wässerigen Lösung binnen 24 Stunden in der Kälte in schönen Kristallen aus. — Das Abdampfen der gesättigten Flüssigkeit zur Trockne ist weniger zu empfehlen, weil während desselben immer ein Theil zerlegt wird und Weinstein sich ausscheidet.

§. 166. Die *Eigenschaften* dieses Doppelsalzes sind: Es kristallisirt in geraden rhombischen oder ungleich sechsseitigen Säulen, mit 2 auf den stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Flächen zugeschärft. Schmeckt kühlend, stechend salzig. An trockener warmer Luft verwittert es und läfst einen Theil Ammoniak und Wasser fahren. Säuren scheiden daraus Weinstein; fixe Alkalien entwickeln Ammoniak. In der Hitze wird es zerlegt. Es ist in 2 Theilen kaltem und fast seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser löslich.

*Prüfung auf seine Reinheit:* Der ammoniakhaltige Weinstein mufs neutral und in Wasser leicht löslich seyn; fixe Alkalien müssen Ammoniak entwickeln, er mufs sich übrigens wie reines weinsteinsaures Alkali verhalten.

*Anwendung:* Wie das neutrale weinsaure Kali. Säuren, fixe Alkalien und die bei weinsaurem Kali bemerkten Salze müssen vermieden werden.

## *Weinsaures Kali-Aethyloxid.*

Formel: $\bar{T}$, KO, AeO + aq (*Guerin Varry*).

*Darstellung:* Man erhält dieses Salz durch wechselseitige Zersetzung von weinsaurem Aethyloxid-Baryt mit etwas überschüssigem schwefelsaurem Kali. Man dampft die von dem schwefelsauren Baryt abgeschiedene Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ab und mischt sie in diesem Zustande mit Alkohol, wodurch alles schwefelsaure Kali abgeschieden wird. Die alkoholische Lösung läfst man an der Luft verdampfen, wo das Salz kristallisirt. (*Guerin Varry.*)

*Eigenschaften:* Seiner Kristallform nach ist dieses Salz isomorph mit dem vorherbeschriebenen Salz, nach *Guerin Varry* kristallisirt es in rhomboidalen Prismen von 124° und 56°, welche auf den spitzen Seitenkanten zugeschärft sind. Der Winkel der Zuschärfungsfläche beträgt 112° 30′.

Die Kristalle sind farb- und geruchlos, von schwach bitterem Geschmack, im luftleeren Raume verlieren sie 4 p. c. Wasser = 1 Atom, sie lösen sich in ihrem gleichen Gewicht Wasser bei 15°, in jedem Verhältnifs in kochendem. In Alkohol ist es unlöslich. Trocken erhitzt wird es bei 200° weich und schmilzt bei 205°. Eine Auflösung dieses Salzes zum Sieden erhitzt zerlegt sich in saures weinsaures Kali, was sich niederschlägt, und in Alkohol. *Guerin Varry* erwähnt noch einer zweiten Verbindung der Weinsäure mit Kali und Aethyloxid, welche alkalisch reagirt, und in achtseitigen Prismen kristallisirt. (Ann. de chim. et de phys. T. LXII. p. 61.)

## *Weinsaures Kali-Methyloxid.*

Formel: $\bar{T}$, MeO, KO + aq (*Guerin Varry*).

Die *Darstellung* geschieht ganz wie die des vorhergehenden Salzes aus weinsaurem Baryt-Methyloxid.

*Eigenschaften:* Rechtwinkliche, farb- und geruchlose Säulen, leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Holzgeist. Zerlegt sich bei 200° in Kohlensäure, ölbildendes Gas, und liefert eine Flüssigkeit, welche essigsaures Methyloxid, Holzgeist, Essigsäure, Wasser und eine syrupartige Materie enthält. Zerlegt sich beim Sieden der wässerigen Auflösung in Methyloxidhydrat (Holzgeist) und saures weinsaures Kali.

*Weinsaure Kali-Boraxsäure.* Formel: $\overline{T}$, KO, $BO_3$ (*Duflos*).

*Synonyme:* Löslicher Weinstein der franz. Pharmacopoe.

*Darstellung:* 47½ Th. saures weinsaures Kali (1 At.) und 15½ Th. kristallisirter Boraxsäure (1 Atom) werden mit heifsem Wasser längere Zeit in Berührung gelassen, bis völlige Auflösung erfolgt ist, und die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft.

*Eigenschaften:* Weifse, feste, an der Luft unveränderliche nicht kristallinische Masse, von saurem Geschmack, löst sich in ½ seines Gewichts siedendem, in ¾ kaltem Wasser; in Alkohol unlöslich.

Wie man aus obiger Formel ersieht, verlieren die Borsäure und der Weinstein, indem sie sich mit einander verbinden, alles Wasser, was sie im kristallisirten Zustande enthalten; die Borsäure spielt in dieser Verbindung dieselbe Rolle wie das Antimonoxid in dem Brechweinstein, mit welchem sie eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen gemein hat; so wie der Brechweinstein reagirt die Verbindung sauer. Nach dem franz. Codex sind zur Darstellung derselben 5 Theile saures weinsaures Kali und 1 Th. Borsäure vorgeschrieben. Nach *Soubeiran* sind 4 Th. Weinstein und 1 Th. Borsäure zu nehmen. In der nach der letzteren Vorschrift dargestellten Verbindung enthalten die Borsäure und das Kali gleiche Sauerstoffmengen, ihre Formel würde hiernach seyn: $T_3$, 3KO, $BO_3$. Verglichen mit den analogen Antimonoxidverbindungen würde dieses Salz dem neutralen weinsauren Antimonoxid-Kali entsprechen, wenn nemlich der Brechweinstein als das basische Salz betrachtet wird.

Bei dem Abdampfen mufs Sieden vermieden werden, indem sich sonst Boraxsäure verflüchtigt. Zuweilen erhält man eine trockne Masse, die sich in kaltem Wasser nicht löst; in diesem Fall stellt die Berührung mit siedendem Wasser die Löslichkeit wieder her.

Mineralsäuren fällen aus der heifsen Auflösung Borsäure, welche nach dem Erkalten kristallisirt; Zusatz von neutralem weinsaurem Kali fällt Weinstein. Eine Auflösung des ersten Salzes ($\overline{T}$, KO, $BO_3$) löst beim Sieden noch einmal so viel Weinstein auf, als es schon enthält, ohne dafs sich das gelöste beim Erkalten abscheidet; wird die Flüssigkeit stark concentrirt, so kristallisirt der aufgelöste Weinstein vollkommen wieder heraus. Das nach *Duflos* dargestellte Salz enthält 61,824 Weinsäure, 16,223 Borsäure und 21,953 Kali.

## *Weinsaure Kali-arsenige Säure.*

Arsenige Säure bildet nach *Mitscherlich* mit saurem weinsaurem Kali ein dem Brechweinstein in seiner Form und Zusammensetzung analoge Verbindung. Die Art der Darstellung derselben ist nicht bekannt.

## *Weinsaures Natron.*

*Saures.* Formel: $\overline{T}$, NaO, $H_2O$, 2aq (*Bucholz*). — *Darstellung:* Aus der mit der Hälfte Weinsäure vermischten heifsen Auflösung des neutralen Salzes bilden sich beim Erkalten eine reichliche Menge Kristalle des sauren Salzes.

*Eigenschaften:* Sechsseitige farblose Prismen von sehr saurem Geschmack, in 9 Th. kaltem, in 1,8 kochendem Wasser löslich, nicht in Alkohol.

Dient zur Darstellung des chlorsauren Natrons aus chlorsaurem Kali, indem gleiche Atomgewichte von beiden (19 saures weinsaures Natron und 12 Th. chlorsaures Kali) sich in Weinstein und chlorsaures Natron zerlegen. Saures weinsaures Natron bildet mit Borsäure eine leichtlösliche Verbindung, $\overline{T}$, NaO, $BO_3$ (*Duflos*).

*Neutrales.* Formel: $\bar{T}$, 2NaO, 4aq (*Bucholz*). — *Darstellung:* Direct durch Weinsäure, die man mit kohlensaurem Natron neutralisirt, oder durch wechselseitige Zersetzung von neutralem weinsaurem Kali mit überschüssigem schwefelsaurem Natron.

*Eigenschaften:* Wasserhelle Prismen, an der Luft unveränderlich, in der Wärme verwitternd, löst sich in 5 Th. kaltem, in jedem Verhältnifs in siedendem Wasser, nicht in Alkohol.

Unter dem Namen *Soda Sedlitz powder*, oder *carbonated effervescing Cheltenham Salt*, versteht man ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Weinsäure mit doppelt kohlensaurem Natron, in dem Verhältnifs, dafs sich beim Uebergiefsen mit Wasser neutrales weinsaures Natron bildet; während dem heftigen Aufbrausen wird die Mischung getrunken. Die Weinsäure und das Natronsalz werden vor der Vermengung fein pulverisirt und in der Wärme von aller Feuchtigkeit vollkommen befreit. Ungetrocknet vermischt tritt Zersetzung ein.

## *Weinsaures Natron-Aethyloxid.*

Formel: T, NaO, AeO, 2aq (*Guerin Varry*). Weifse, farblose, rhomboidale Blättchen. (*Guerin Varry.*)

## *Weinsaures Natron-Kali.*

Formel: $\bar{T}$, KO, NaO + 10aq (*Schulze*).

*Synonyme:* Seignettesalz (Tartarus natronatus, Sal polychrestum Seignette, Tartras Potassae et Sodae, Tartras kalico-natricus cum aqua).

Der natronisirte Weinstein wurde 1672 von *Seignette* entdeckt, aber geheim gehalten. *Geoffroy* und *Boulduc* entdeckten ihn 1731 aufs neue.

**§. 167. Die Verbindung der Weinsäure mit Kali und Natron wird durch Sättigung des Weinsteins mit Natron und Kristallisiren der neutralen Lösung erhalten.** Eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natron wird mit Weinstein, nach der beim einfach weinsauren Kali angeführten Art neutralisirt. Zu einem Theil kristallisirten einfach kohlensauren Natrons bedarf man gegen anderthalb Theile Weinstein. Der neutralen Lösung setzt man noch $\frac{1}{32}$ des angewendeten kohlensaures Natron zu, reinigt sie eben so durch Verdünnen und Hinstellen, und dampft sie zum Kristallisationspunkt ab. Die Kristalle schiefsen nach einigen Tagen an; die Lauge wird ferner verdampft, so lange sie Kristalle liefert. — **Durch doppelte Wahlverwandtschaft läfst sich Seignettesalz bereiten, wenn Weinstein mit Kali neutralisirt und mit seinem gleichen Mischungsgewichte Glaubersalz oder Kochsalz versetzt wird. Durch Kristallisation trennt man den vitriolisirten Weinstein oder das Digestivsalz von dem Seignettesalz.**

*Erklärung* bedarf die erste Bereitungsart kaum. Es entsteht, wie bei Zusatz von Kali oder Ammoniak, durch Versetzen des Weinsteins mit kohlensaurem Natron ein neutrales Doppelsalz, die Kohlensäure entweicht. Der Ueberschufs von kohlensaurem Natron dient dazu, den rückhaltigen weinsauren Kalk zu zerlegen und ausgezeichnetere Kristalle zu bilden, welche man bei völlig neutraler Flüssigkeit schwierig erhält. Wird neutrales weinsaures Kali mit einem Natronsalz vermischt, so tauschen beide Salze die Hälfte ihrer Basen, es entsteht *Seignettesalz.*

§. 168. Die *Eigenschaften* des weinsauren Natronkali's sind: Es kristallisirt in ansehnlichen, wasserhellen, geraden rhombischen, 6-, 8- und 10-seitigen Säulen; hat einen nicht unangenehmen, mildesalzigen Geschmack. — An der Luft verwittert es schwach, schmilzt in der Hitze leicht in seinem Kristallisationswasser, und wird in stärkerer Hitze zerlegt. Gegen Säuren u. s. w. verhält es sich wie die übrigen weinsauren Neutralsalze. — Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es 1½ Theile, bei 30° R. nur ⅓ Wasser zur Lösung; in höherer Temperatur schmilzt es in seinem Kristallisationswasser. (*Brandes.*)

*Prüfung auf seine Reinheit:* Es mufs die angegebene äussere Beschaffenheit haben, neutral seyn, leichtlöslich in Wasser; im Uebrigen wird es wie neutrales weinsaures Kali geprüft.

### *Weinsaures Natron-Kali mit weinsaurem Boraxsäure-Kali.*

Formel: $\bar{T}, KO, NaO + 2(\bar{T}, KO, BO_3)$ (*Duflos*).

Doppelsalz; enthält ein Atom Seignettesalz in Verbindung mit 2 At. weinsaurem Kali-Borsäure.

*Synonyme:* Boraxweinstein, auflöslicher Weinsteinrahm (Tartarus boraxatus, Cremor Tartari solubilis, Tartras Potassae boraxatus).

Der Boraxweinstein wurde von *le Fevre* 1732 entdeckt.

§. 169. Man bereitet den Boraxweinstein, indem ein Gemenge von 1 Theil Borax und 3 Theilen gereinigtem Weinstein in 20 Theilen heifsem Wasser gelöst, die Lösung einige Tage zum Ablagern an einen kühlen Ort hingestellt, und die klare, vom Bodensatz abgegossene Flüssigkeit zur Trockne verdampft wird. Auch kann man das Gemenge in weniger Wasser lösen, die Lösung zur Syrupdicke verdampfen, dann mit 4 — 6 Theilen kochendem Wasser vermischen und ablagern lassen. Man verdampft hierauf die Lösung in einem gläsernen, steinernen oder silbernen Gefäfse so weit, bis sie eine zähe, schwer knetbare Masse bildet, die beim Erkalten schnell erhärtet. Diese wird, noch warm, schnell zerrieben und noch eine Zeitlang derselben Temperatur ausgesetzt, dann das feine Pulver in wohlverstopften Gefäfsen aufbewahrt.

*Erklärung:* Borax und Weinstein bilden mit einander ein leichtlösliches Zwillingssalz. Das Verdünnen und Ablagern der Flüssigkeit dient zur Abscheidung des in dem Weinstein enthaltenen, von dieser Verbindung schwierig zu trennenden, weinsauren Kalks.

§. 170. Die *Eigenschaften* des Boraxweinsteins sind: Es ist eine durchscheinende Masse von gummiartigem Ansehn; unkristallisirbar; schmeckt sauer und salzig, reagirt sauer, zerfliefst an der Luft. Hat die fatale Eigenschaft, wenn er nicht längere Zeit im gepulverten Zustande unter Umrühren ziemlich erwärmt wurde, nach einiger Zeit fest zusammenzubacken, so dafs er, ohne die Gefäfse zu zerbrechen, oft nicht aus denselben herausgebracht werden kann. Ist in gleichen Theilen kaltem und ½ heifsem Wasser löslich. Die Lösung schimmelt leicht, und die concentrirte setzt in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge eines weifsgrauen Niederschlags ab, welcher von *Bucholz* für saures weinsaures Natron, von *Vogel* für weinsauren Kalk angesehen wurde. *Th. Martius* zeigte jedoch, dafs es ein Gemenge von

Weinstein und weinsaurem Kalk sey. Die sehr concentrirte Lösung von ganz reinem (kalkfreiem) Boraxweinstein bildet selbst nach Jahren keinen Niederschlag. Schwefel-, Salpeter- und Salz-Säure zerlegen den Boraxweinstein kaum, schlagen nur Boraxsäure daraus nieder, keinen Weinstein; Weinsäure aber bildet damit Weinstein. In Weingeist ist der Boraxweinstein fast unlöslich; er entzieht ihm nur Spuren von Wein- und Borax-Säure.

Seine *Reinheit* erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Er mufs schön weifs und leicht in Wasser löslich seyn; die Lösung darf auch durch Hydrothionsäure nicht gefärbt werden.

*Anwendung:* Wird in wässerigen Lösungen innerlich gegeben. Denselben in Pulver- oder Pillen-Form zu verschreiben, ist wegen seiner Zerfliefslichkeit nicht angemessen. Als Pulver läfst man besser ein blofses Gemenge von 1 Theil Borax und 3 Theilen Weinstein verfertigen; jedoch wird auch dieses bald feucht.

### *Weinsaures Lithion.*

*Saures.* $\overline{T}$, LiO, $H_2O$, 3aq (*Dulk*). Durch Auflösung von kohlensaurem Lithion in überschüssiger Weinsäure erhält man beim Abdampfen kleine, weifse, glänzende, im Wasser leichtlösliche Kristalle von obiger Zusammensetzung.

*Neutrales.* $\overline{T}$, 2LiO (*Dulk*). Durch Sättigung des vorhergehenden Salzes mit kohlensaurem Natron erhält man eine weifse, keine kristallinische, an der Luft unveränderliche Salzmasse.

### *Weinsaures Lithion-Kali.* Formel: $\overline{T}$, KO, LiO, 2aq (*Dulk*).

Durch Sättigung des Weinsteins mit kohlensaurem Lithion erhält man grofse, grade, schwach geschobene vierseitige Säulen von salzig bitterem Geschmack, wenig verwitternd, leicht in Wasser löslich.

### *Weinsaures Lithion-Natron.* Formel: $\overline{T}$, LiO, NaO, 4aq (*Dulk*).

Durch Sättigung von saurem weinsaurem Natron mit kohlensaurem Lithion und Abdampfen der Lösung an der Luft erhält man lange rechtwinkliche Säulen mit oft schief aufgesetzten Endflächen; schwach trüb werdend an trockner Luft, leicht in Wasser löslich.

### *Weinsaurer Baryt.* Formel: $\overline{T}$, 2BaO, 2aq (*Dulk*).

Durch Zusatz von Weinsäurelösung zu Barytwasser erhält man einen weifsen, pulverigen, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von Weinsäure löst.

### *Weinsaures Baryt-Aethyloxid.*

### Formel: $\overline{T}$, BaO, AeO + 2aq (*Guerin Varry*).

*Darstellung:* 1 Theil kristallisirter Weinsäure wird in ihrem gleichen Gewichte Alkohol gelöst und mehrere Stunden einer Temperatur von 65 bis 70° ausgesetzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, der gebildete weinsaure Baryt durch Filtriren getrennt und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme, zuletzt an der Luft, verdampft, wo die Verbindung nach und nach kristallisirt. (*Guerin Varry.*)

*Eigenschaften:* Concentrisch gruppirte, farblose Blätter (schiefe rhombische Prismen) von bitterem Geschmack. 100 Theile Wasser lösen bei 23° 38,12 Salz, bei 100° 127,64 Salz; unlöslich in Alkohol und Holzgeist, sehr wenig löslich in Weingeist von 95 p. c., verliert im leeren Raume sein Kristallwasser, wird bei 190° weich, schmilzt bei 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

### *Weinsaures Baryt-Methyloxid.*

Formel: $\overline{T}$, BaO, MeO, aq (*Dumas & Peligot*).

*Darstellung:* Beim Vermischen von Auflösungen von Baryt und Weinsäure in Methyloxidhydrat (Holzgeist) schlägt sich dieses Salz nieder (*Dumas & Peligot*). Man verschafft es sich am besten durch Neutralisation von saurem weinsaurem Methyloxid mit kohlensaurem Baryt.

*Eigenschaften:* Kristallisirt in farblosen, glänzenden, graden, zugeschärften Prismen von bitterem Geschmack, sehr löslich im Wasser, die wässerige Auflösung zersetzt sich besonders leicht beim Erhitzen. Einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt wird das Salz zersetzt, es geht eine Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruche über, welche Wasser, Holzgeist, essigsaures Methyloxid und eine kristallisirende nicht untersuchte Materie enthält. (*Guerin Varry.*)

### *Weinsaures Baryt-Kali.* Formel: $\overline{T}$, BaO, KO, 2aq (*Dulk*).

Beim Zusatz von Barytwasser zu einer heifsen Auflösung von Weinstein bis zur Neutralisation und Abdampfen erhält man ein pulveriges, neutrales, im Wasser schwerlösliches Salz (*Dulk*).

### *Weinsaures Baryt-Natron.* Formel: $\overline{T}$, BaO, NaO, 2aq (*Dulk*).

Eine Auflösung von Seignettesalz giebt mit Chlorbarium vermischt dieses Salz in Gestalt eines aus feinen kurzen Nadeln bestehenden Niederschlags; löst sich schwer im Wasser, leichter in Chlorbarium und Seignettesalzlösungen (*Kaiser*).

### *Weinsaurer Strontian.* $\overline{T}$, 2SrO, 8aq (*Dulk*).

Durch Neutralisation von Strontianwasser mit Weinsäure und langsames Verdunsten erhält man kleine, rechtwinklich vierseitige Tafeln mit zugeschärften Rändern; verliert in der Wärme und Leere 21,51 p. c. Wasser (= 8 Atome). Durch Vermischen heifser Auflösungen von salpetersaurem Strontian und weinsaurem Kali erhält man ein weifses kristallinisches Pulver, welches weinsauren Strontian und salpetersaures Natron enthält.

### *Weinsaures Strontian-Kali.* $\overline{T}$, SrO, KO, 2aq (*Dulk*).

Darstellung und Eigenschaften wie die des entsprechenden Barytsalzes.

### *Weinsaures Strontian-Natron.* $\overline{T}$, SrO, NaO, 2aq (*Dulk*).

Dem Boraxweinstein ähnliche, gummiartige Salzmasse, in 1,4 Th. kaltem, in jedem Verhältnifs in siedendem Wasser löslich.

## *Weinsaurer Kalk.*

*Saurer.* Formel: $\overline{T}$, CaO, $H_2O$ (*Dulk*). Durch Auflösung des neutralen Salzes in wässeriger Weinsäure und rasches Verdampfen erhält man das saure Salz in geschobenen vierseitigen Säulen mit zu einem schief aufgesetzten Octaeder zugespitzten Endkanten; in 140 Theilen kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. Setzt man zu Kalkwasser einen Ueberschufs von Weinsäure, so löst sich der anfangs sich bildende Niederschlag wieder auf zu saurem Salz, aus dieser verdünnten Flüssigkeit scheiden sich bei langem Stehen dünne, harte, durchscheinende Kristalle von neutralem Salz aus.

*Neutraler.* Formel: $\overline{T}$, 2CaO, 8aq (*Berzelius, Gay-Lussac & Thenard*). Macht einen Bestandtheil des rohen und gereinigten Weinsteins aus, findet sich auf rohem Weinstein in glänzenden, durchscheinenden, regelmäfsigen Octaedern kristallisirt. *Eigenschaften:* Weifses, geschmackloses Pulver oder seidenglänzende Nadeln, in 600 Th. siedendem, nicht in kaltem Wasser, leichter in allen löslichen weinsauren Salzen, in Kalilauge, Essigsäure und Mineralsäuren löslich, und wird aus letzteren Auflösungen durch Ammoniak nicht gefällt. Dieses Salz dient zur Darstellung der Weinsäure, die man daraus durch Digestion mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure neben schwerlöslichem Gyps erhält. Man erhält es zu diesem Zweck stets aus Weinstein, den man mit Wasser zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von Kalkmilch, zuletzt von kohlensaurem Kalk zersetzt. Der siedenden Flüssigkeit setzt man gegen das Ende Kreide zu, so lange als man noch ein Aufbrausen bemerkt, in diesem Fall entsteht neutrales weinsaures Kali, was in der Auflösung bleibt, und unlöslicher weinsaurer Kalk, welcher niederfällt. Zu der Flüssigkeit setzt man jetzt eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu. (Durch Zersetzung von Manganchlorür mit Kalk bereitet.)

Das in Auflösung sich befindende neutrale weinsaure Kali zerlegt sich mit Chlorcalcium in Chlorkalium und weinsauren Kalk. Das Chlorkalium wird bei Darstellung im Grofsen durch Abdampfen der rückbleibenden Lauge mit Vortheil wieder gewonnen. Alle Weinsäure des Weinsteins ist auf diese Weise an Kalk gebunden worden. Der erhaltene weinsaure Kalk wird vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme digerirt. Auf 1 Th. Kreide nimmt man gewöhnlich 4 Th. Weinstein, und zur Zersetzung des gebildeten weinsauren Kalks etwas mehr als das doppelte Gewicht der Kreide an concentrirter Schwefelsäure. Da der weinsaure Kalk in überschüssiger Weinsäure löslich ist und dieses Salz die Kristallisation der Weinsäure sehr erschwert, so ist es, um seiner vollkommenen Entfernung gewifs zu seyn, zweckmäfsig, etwas mehr Schwefelsäure zu nehmen, als zu seiner Zersetzung gerade hinreicht.

Der weinsaure Kalk wird beim trocknen Erhitzen unter Aufblähen zerstört, es bleibt ein graues Gemenge Kohle mit kohlensaurem Kalk.

## *Weinsaures Kalk-Kali.*

*Basisches.* Bei Digestion von neutralem weinsaurem Kalk mit Kalilauge oder beim Zusammenbringen von Kalkhydrat mit einer Auflösung von neutralem weinsaurem Kali erhält man eine klare, dünnflüssige, stark alkalisch reagirende, sehr ätzend schmeckende Flüssigkeit, welche sich bei Verdünnung mit Wasser durch Fällung von weinsaurem Kalk trübt. Es scheint sich hierbei in der Kälte eine basische Verbindung von Weinsäure mit Kalk und Kali zu bilden, welche die Eigenschaft vieler Kalksalze theilt, in der Hitze in geringerer Menge in Wasser als in der Kälte löslich zu seyn. Erhitzt man sie zum Sieden, so gerinnt sie zu einer kleisterartigen Masse, welche beim Erkalten wieder klar und flüssig wird. Kohlensaures Kali der Auflösung zugesetzt fällt in der Wärme allen Kalk.

Der Niederschlag, der sich beim Erhitzen bildet, soll nach *Lasonne* und *Osann* basisch weinsaurer Kalk seyn, $\overline{T} + 3CaO$.

*Neutrales.* Eine Auflösung von 1 Th. weinsaurem Kali im gleichen Gewicht Wasser löst beim Sieden 27 p. c. weinsauren Kalk. Die klare Auflösung erstarrt nach dem Verdampfen bis zur Syrupdicke zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, die in der Wärme schmilzt; beim Abdampfen zur Trockne bleibt eine nicht kristallinische Masse, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, sich in siedendem Wasser völlig löst, durch kaltes Wasser aber zerlegt wird. Beim Uebergiefsen mit dem gleichen Gewicht Wasser bleibt $1\frac{1}{2}$ p. c. weinsaurer Kalk in Auflösung, die bei Zusatz von 9 Wasser vollständig abgeschieden werden. (*Hornemann.*)

## *Weinsaures Kalk-Natron.*

*Basisches.* Eine wässerige Lösung von 4,01 ätzendem Natron löst 18 Th. weinsauren Kalk bei gelinder Digestion auf. Die Auflösung verhält sich wie das basisch weinsaure Kalk-Kali.

*Neutrales.* Beim Vermischen von weinsaurem Natron-Kali mit Chlorcalcium bildet sich ein weifser, flockiger, in der Flüssigkeit kristallinisch werdender Niederschlag, welcher wenig in Wasser löslich, leichter von überschüssiger weinsaurer Kali-Natron-Lösung aufgenommen wird.

## *Weinsaure Bittererde.*

*Saures Salz.* Formel: $\overline{T}$, MgO, $H_2O$ (*Dulk*). Durch Auflösung von neutraler weinsaurer Bittererde in einer angemessenen Menge Weinsäure erhält man beim Verdunsten kristallinische Krusten von saurem Salz; es ist farblos; 100 Th. Wasser lösen 1,893 Th. Salz. (*Dulk.*)

*Neutrales Salz.* Formel: $\overline{T}$, 2MgO, 8aq (*Dulk*). Kohlensaure Magnesia im Ueberschufs mit Weinsäure behandelt liefert beim Erwärmen eine Auflösung des neutralen Salzes, welche beim Verdunsten eine weifse, geschmacklose, im Wasser schwerlösliche Salzkruste hinterläfst, die in der Wärme und in der Leere 29,3 p. c. Wasser verliert. Bittererdesalze mit Weinsäure versetzt werden nicht durch reines und kohlensaures Ammoniak, Kali und Natron gefällt.

## *Weinsaures Bittererde-Kali.* Formel: $\overline{T}$, MgO, KO, 8aq (*Dulk*).

Eine siedende Auflösung von Weinstein mit kohlensaurer Bittererde neutralisirt setzt dieses Salz beim Verdampfen in kleinen nicht hygroscopischen Kristallen ab, es bleibt ein nicht kristallisirendes, gummiartiges, nicht untersuchtes Salz in der Mutterlauge. Die Kristalle verlieren beim Trocknen in der Wärme 25,363 Wasser (8 Atome).

## *Weinsaures Bittererde-Natron.* $\overline{T}$, MgO, NaO, 10aq (*Dulk*).

Beim Verdunsten einer Auflösung von Chlormagnesium mit Seignettesalz scheidet sich dieses Salz in geschoben vierseitigen Säulen aus; die Kristalle verwittern an der Luft und verlieren bei 100° 33,74 p. c. Wasser.

## *Weinsaures Ceroxidul.*

Neutrale Ceroxidulsalze geben mit neutralen weinsauren Alkalien weifse Niederschläge, die durch Zusatz von überschüssiger Weinsäure nicht verschwinden und in kaustischen Alkalien löslich sind.

*Weinsaure Yttererde* ist ein schwerlösliches Salz.

*Weinsaure Glucinerde* und *Thonerde* sind leichtlöslich, schwierig kristallisirbar

### *Weinsaures Thonerde-Kali.*

Saures weinsaures Kali löst in der Wärme eine grofse Menge Thonerdehydrat und giebt eine unkristallisirbare, nicht durch Alkalien fällbare, Salzmasse; dieselbe Eigenschaft ertheilt den Thonerdesalzen das neutrale weinsaure Kali und die übrigen löslichen weinsauren Salze.

Der Weinstein, der zur völligen Auflösung 15 Theile siedendes Wasser bedarf, löst sich in 4 Theilen, wenn der Flüssigkeit die Hälfte seines Gewichts Alaun zugesetzt wird. Die erhaltene sehr saure Auflösung dient als Beizmittel für Metalle, namentlich um die Oberfläche derselben von Oxiden zu reinigen. Beim Abdampfen erhält man daraus eine weifse, an der Luft feucht und klebrig werdende, sehr lösliche Salzmasse.

*Weinsaure Zirkonerde.* Zirkonerdesalze werden durch weinsaures Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist in Kali und Säuren löslich, durch Alkalien aus letzteren nicht fällbar.

### *Weinsaures Manganoxidul.*

Aus einer heifsen Mischung von neutralem weinsaurem Kali mit Manganchlorür setzt sich zuerst saures weinsaures Kali, nachher beim völligen Erkalten weinsaures (kalihaltiges?) Manganoxidul in kleinen weifsen Kristallen ab. (*Pfaff.*)

*Weinsaures Manganoxidul-Kali.* Kohlensaures Manganoxidul löst sich leicht in wässerigem Weinstein, die farblose Auflösung giebt beim Verdampfen eine schwierig kristallisirende Salzmasse.

*Weinsaures Manganoxid-Kali.* Braunstein löst sich bei Digestion mit Weinstein und Wasser mit brauner Farbe; beim Sieden wird die Flüssigkeit unter Kohlensäureentwickelung farblos, und man hat in der Auflösung die vorherbeschriebene Verbindung.

### *Weinsaures Eisenoxidul.* Formel: $\bar{T}$, 2FeO (*Dulk*).

Dampft man an der Luft eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxidul mit Zusatz von Weinsäure ab, so schlägt sich ein weifses nicht kristallinisches Pulver von obiger Zusammensetzung nieder, in der Flüssigkeit bleibt schwefelsaures Eisenoxid. Bei Abschlufs der Luft bildet sich dieses Salz nicht. 100 Th. Wasser von 15° lösen 0,887 Salz, es löst sich in ätzenden und reinen Alkalien mit grüner Farbe, die an der Luft in Gelb übergeht. (*H. Rose.*)

### *Weinsaures Eisenoxidul-Kali.* Formel: $\bar{T}$, FeO, KO.

Beim Erhitzen von Weinstein mit seinem halben Gewicht metallischem Eisen in dünnen Blechen und einer hinreichenden Menge Wasser, löst sich das Eisen unter Wasserstoffgasentwickelung auf und es schlägt sich ein weifses kristallinisches Pulver nieder, welches an der Luft durch Sauerstoffaufnahme schwarz wird; es löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien.

### *Weinsaures Eisenoxid-Kali* (*Kali ferro-tartaricum*).

*Synonyme:* Eisenweinstein oder Stahlweinstein (Tartarus ferratus seu chalybeatus, Tartras kalico-ferricus, Tartras Potassae et oxydi Ferri). Im unreinen Zustande Eisenkugeln (Globuli martiales).

Den Eisenweinstein beschrieb zuerst *Angelus Sala* im Anfang des 17. Jahrhunderts; die Stahlkugeln scheinen in der Mitte des 18. Jahrhunderts zuerst bereitet worden zu seyn.

§. 171. Das reine weinsaure Eisenoxid-Kali bereitet man entweder, indem frischgefälltes Eisenoxidhydrat mit Weinstein und Wasser so lange erhitzt werden, bis die Verbindung

erfolgt ist, worauf man verdampft. Nach der neuen preufsischen Pharmacopöe wird das von $1\frac{1}{2}$ Unzen Eisenöl mittelst Kali erhaltene, wohlgewaschene Eisenoxidhydrat mit 1 Unze Weinstein und 8 Unzen Wasser bis auf die Hälfte eingekocht, dann in gelinder Wärme zur Extractdicke verdunstet, dieses wieder in 3 Unzen Wasser gelöst, filtrirt, und das Filtrat in gelindester Wärme zur Trockne verdunstet. Oder man kocht 1 Theil Eisenfeile mit 4 Theilen gereinigtem Weinstein und 6 Theilen Wasser anhaltend, unter dem Luftzutritt, unter beständiger Ersetzung des verdunstenden Wassers, bis das anfangs entstandene weifse, schwer lösliche, weinsaure Eisenoxidul-Kali sich in weinsaures Eisenoxid-Kali umgewandelt hat, und eine dunkelbraune vollkommene Lösung entstanden ist. Diese wird filtrirt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Nach *Hänle* wird die Auflösung sehr befördert, wenn in das Gemenge einige *reine* Silbermünzen (Kronenthaler) geworfen werden. Man erhitzt fast bis zum Sieden, es entsteht bald beträchtliche Gasentwickelung, die Bildung von weinsaurem Eisenoxidul-Kali, und unter Luftzutritt Eisenoxid, ist in weit kürzerer Zeit vollendet (Magaz. f. Pharmacie Bd. 12. S. 153).

Die Stahlkugeln werden entweder durch ein ähnliches Verfahren aus 1 Th. Eisenfeile und 3 Th. rohem Weinstein erhalten, oder man rührt das Gemenge mit Wasser in einem irdenen Geschirr zu Brei an, setzt es, unter öfterm Umrühren und Erneuerung des verdunsteten Wassers, der Einwirkung der Luft in gelinder Wärme (am besten der Sonnenwärme oder in einer Dörre) aus, bis eine schwarzbraune, zähe, gleichsam harzartig glänzende Masse daraus geworden ist, welche bei gelinder Wärme zur Pillenmasseconsistenz verdampft wird, woraus man noch warm Kugeln von 1 — 2 Loth formt, die vollends ausgetrocknet werden.

*Erklärung:* Eisen bildet mit Weinstein zuerst, unter Wasserstoffgasentwickelung, weinsaures Eisenoxidul-Kali, welches eine graugrünlichweifse, schwerlösliche Verbindung ist; unter dem Zutritt der Luft zieht das Eisen allmählig noch Sauerstoff an, wandelt sich in Oxid um, welches nun mit Weinsäure und weinsaurem Kali den officinellen Stahlweinstein bildet. Die Beförderung der gegenseitigen Einwirkung der Stoffe durch hinzugesetztes Silber gründet sich auf die Wirkung der galvanischen Kette. Das Silber bildet den negativen Pol, und Eisen den positiven. Hierdurch wird letzteres mehr geneigt sich zu oxidiren. — Auf ähnliche Art liefse sich wohl die Auflösung mancher andern Metalle beschleunigen.

§. 172. Die *Eigenschaften* des weinsauren Eisenoxid-Kali's sind: Es ist eine dunkelgelbbraune, zum Theil mehr oder weniger ins Olivengrüne gehende Salzmasse, von süfslich, schwach alkalischem, nicht merklich zusammenziehend eisenhaltigem Geschmack; reagirt alkalisch; wird an der Luft etwas feucht; löst sich in 4 Th. Wasser zu einer dunkelgelbbraunen Flüssigkeit. Ist in Weingeist fast unlöslich. Säuren schlagen aus ihm basisch weinsaures Eisenoxid nieder und bilden keinen Weinstein (ausgenommen Weinsäure, vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 7. S. 267 und *Dulk* a. o. a. O.). Ueberschüssig zugesetzte Säuren lösen das Salz wieder auf, die Flüssigkeit schmeckt jetzt sehr herb adstringirend. Alkalien verhalten sich damit wie gegen Brechweinstein.

Die Stahlkugeln sind mehr braunschwarz, von, aus dem rohen gerbstoffhaltigen Weinstein herrührenden, gerbstoffhaltigen Eisenoxid. Sind etwas weniger löslich in Wasser; bilden mit 8—10 Th. desselben ein gallertartiges Magma, und lassen, bei Zusatz von mehr Wasser, etwas Eisen und Unreinigkeiten zurück.

Die *Reinheit* dieser Präparate erhellt aus ihren Eigenschaften. Der Eisenweinstein mufs leicht und vollkommen in Wasser löslich seyn. Auch die Eisenkugeln, die ein glänzendes schwarzes Ansehn haben müssen, dürfen beim Lösen in 12—16 Theilen kaltem Wasser nur wenig Unlösliches zurücklassen. Auf Kupfergehalt prüft man den Eisenweinstein, wenn etwas davon eingeäschert, und die Asche, mit Ammoniak übergossen, diesem eine blaue Farbe ertheilt.

*Anwendung:* Der Stahlweinstein wird innerlich in Pulver- und Pillen-Form, auch in Lösungen, gegeben; darf nicht mit Substanzen vermischt werden, welche die Eisenoxidsalze und die neutralen weinsauren Salze zerlegen. — Die Stahlkugeln werden, in Wasser gelöst, zu Bädern gebraucht.

Die *tartarisirte* oder *Ludwig's Eisentinktur (tinct. Martis tartarisata, Ludovici)* ist zum Theil eine Lösung des Eisenweinsteins in wässerigem Weingeist. Nach der ältesten Vorschrift, von *Bucholz* verbessert, werden 4 Th. Eisenvitriol und 8 Th. Weinstein mit Wasser bis zur Trockne eingekocht, die Masse einige Zeit der Luft ausgesetzt, dann mit Zimmtwasser und rectificirtem Weingeist, von jedem 12 Theile, digerirt und filtrirt. Die neueste preufsische Pharmacopöe läfst gleiche Theile Vitriol und Weinstein mit dem 12fachen Gewicht Wasser zur Honigconsistenz einkochen und den Rückstand mit dem 12fachen Gewicht der einzelnen angewendeten Ingredienzien französischen Weingeist digeriren. *Van Mons* giebt in seiner Pharmacopöe usuelle folgende Vorschrift: 1 Theil Stahlweinstein wird in 6 Th. weifsem Wein gelöst, 2 Th. Branntwein zugesetzt, und dann filtrirt. — Da der Wein wegen seinem Säuregehalt zerlegend auf den Stahlweinstein einwirkt, so wäre es besser, denselben in Wasser zu lösen, 1 Th. in 6 Th., und zur Haltbarkeit der Tinktur 2 Th. schwachen Weingeist zuzusetzen, der aber die Lösung nicht trüben darf.

*Weinsaures Kobaltoxidul.* Rothes kristallisirbares Salz, nicht fällbar durch Alkalien.

*Weinsaures Kobaltoxidul-Kali.* Beim Vermischen eines löslichen Kobaltoxidulsalzes mit neutralem weinsaurem Kali erhält man grofse rhomboidale Kristalle.

*Weinsaures Nickeloxid.* Blafsgrünes Pulver, in Weinsäure und Alkalien löslich.

*Weinsaures Nickeloxid-Kali.* Durch Kochen von Weinstein mit Nickeloxid erhält man eine grüne, nicht kristallisirende Auflösung von süfsem Geschmack (*Wöhler*).

*Weinsaures Zinkoxid.* Dieses Salz bildet sich durch Behandlung des Metalls mit wässeriger Weinsäure und schlägt sich als schwerlösliches Pulver nieder. Kohlensaures Kali zerlegt dieses Salz, die Hälfte des Zinkoxids abscheidend; die Auflösung enthält das folgende Salz.

*Weinsaures Zinkoxid-Kali.* Durch Behandlung von metallischem Zink mit Weinsteinauflösung. Farblose Flüssigkeit, ein gummiartiges Salz beim Abdampfen liefernd, was durch Alkalien keine Zersetzung erleidet. Aus Zinksalzen, die mit Weinsäure versetzt sind, schlagen Alkalien einen Theil Zinkoxid nieder, eine andere Portion bleibt in Lösung.

*Weinsaures Zinnoxidul.* Schwer in Wasser lösliche Nadeln, in Alkalien löslich.

*Weinsaures Bleioxid.* $\overline{T}$, 2PbO (*Berzelius*). Die löslichen Bleisalze geben mit freier Weinsäure einen weifsen kristallinischen, in Wasser sehr schwer, leichter in überschüssiger Weinsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag; die saure Auflösung wird durch Alkalien nicht gefällt.

Eine Auflösung von neutralem weinsaurem Kali giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxid einen weifsen körnigen Niederschlag von *weinsaurem Bleioxid-Kali*, welches weder durch schwefelsaure Salze noch durch kohlensaure Alkalien zerlegt wird.

*Weinsaures Kupferoxid.* Sehr lösliches, schwierig kristallisirbares Salz. Alkalien verursachen in seiner wässerigen Lösung einen Niederschlag, der bei einem Ueberschufs des Alkali's wieder verschwindet. Weinsäure bildet in der Auflösung des weinsauren Kupferoxids einen bläulich weifsen Niederschlag.

*Weinsaures Kupferoxid-Kali.* Blaue in Wasser leicht lösliche Kristalle von süfsem Geschmack; aus der wässerigen Auflösung wird das Salz durch Alkohol gefällt. Durch Behandlung von Grünspan mit Weinsäure erhält man eine (essigsäurehaltige) Lösung dieses Salzes von schön blauer Farbe, welche als durchsichtige Malerfarbe zum Illuminiren von Landkarten gebraucht wird.

*Weinsaures Wismuthoxid.* Weifses, kristallinisches, unauflösliches Pulver, in Alkalien nicht löslich, sie entziehen ihm die Säure und hinterlassen reines Oxid.

*Weinsaure Titansäure.* Titanchlorid wird durch Weinsäure in Gestalt eines weifsen Niederschlags gefällt; in verschlossenen Gefäfsen trocken erhitzt wird er schwarz metallisch glänzend.

*Titansäure* löst sich im frisch niedergeschlagenen Zustande in überschüssiger Weinsäure und Weinstein auf; diese Auflösungen werden durch Alkalien nicht gefällt (*Berz.*, *H. Rose*).

*Weinsaures Tantalsäure-Kali.* Das Hydrat der Tantalsäure löst sich reichlich in siedender Weinsteinlösung, die gesättigte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten (*Berzelius*).

*Weinsaures Molybdänoxidul-Kali.* Legt man in eine Auflösung von Molybdänsäure in saurem weinsaurem Kali metallisches Zink, so wird die Säure zu Oxid reducirt, man erhält eine gelbe Flüssigkeit, die mit Salzsäure versetzt bei weiterer Berührung mit Zink weinsaures Molybdänoxidul-Kali als schwarzes schwerlösliches Pulver fallen läfst, was sich in reinem Wasser mit schwacher Purpurfarbe auflöst. Ammoniak löst es mit dunkler Purpurfarbe ohne Veränderung (*Berzelius*).

*Weinsaures Molybdänoxid.* $\overline{T}$, $MoO_2$. Blafsrothe gummiartige Masse, die eine bemerkenswerthe Neigung hat grün und blau zu werden. In Alkalien mit dunkelrother Farbe löslich; die Farbe verschwindet beim Stehen an der Luft.

*Weinsaures Molybdänoxid-Kali.* Gelbe Salzmasse, in Wasser leicht löslich, giebt mit Molybdänoxidhydrat erhitzt ein schwer auflösliches Salz von brauner Farbe.

*Weinsaure Molybdänsäure.* Farbloses, nicht krystallisirendes Salz; löst sich vollkommen in Weingeist. Die wässerige Auflösung wird beim Verdunsten blau (*Berzelius*).

*Weinsaures Molybdänsäure-Kali.* Saures weinsaures Kali ist das beste Auflösungsmittel für Molybdänsäure, sowohl die sublimirte als die geschmolzene Säure wird davon im Sieden leicht aufgenommen. Die Auflösung trocknet zu einer gummiähnlichen Salzmasse ein.

*Weinsaures Vanadinoxid.* Beim Erhitzen von Vanadinsäure mit Weinsäure entsteht unter Reduction der Vanadinsäure und Aufbrausen eine mittelblaue Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen eine blaue durchscheinende Salzmasse hinterläfst, die sich sehr langsam in Wasser wieder löst; sie wird von Ammoniak leicht mit Purpurfarbe aufgenommen (*Berzelius*). Die Vanadinsäure löst sich unter Zersetzung, wenn sie mit Wasser und Weinstein zum Sieden erhitzt wird; die Auflösung ist blau.

*Weinsaures Chromoxid.* Das Chromoxidhydrat löst sich in der Wärme in verdünnter Weinsäure und giebt eine in reflektirtem Lichte grüne, bei durchfallendem Lichte violettrothe Flüssigkeit, welche beim freiwilligen Verdampfen violettrothe Octaeder liefert. Die Kristalle verwittern an der Luft und sind leicht in Wasser löslich (*Moser*).

*Weinsaures Chromoxid-Kali.* Erhitzt man saures chromsaures Kali mit Weinsäure, so entsteht unter lebhaftem Aufbrausen durch Reduction der Chromsäure *weinsaures Chromoxid-Kali* von dunkelgrüner Farbe; die Flüssigkeit giebt abgedampft eine gummiartige Salzmasse, die sich in Alkalien löst. Man benutzt die Eigenschaft der Chromsäure, durch Weinsäure oder weinsaure Salze reducirt zu werden, bei der Prüfung der chromsauren Kalisalze auf schwefelsaures Kali. Chromsäure und Schwefelsäure fällen beide die Barytsalze; dieser Niederschlag ist bei geringen Mengen von Schwefelsäure in Salpetersäure vollkommen löslich. Wird aber das chromsaure Kali vor dem Zusatz von Barytsalzen mit etwas Weinsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe erwärmt, so schlagen Barytsalze beim Vorhandenseyn von schwefelsauren Salzen reinen schwefelsauren Baryt nieder.

Weinstein löst bei anhaltender Digestion Chromoxidhydrat mit grüner Farbe zu derselben Verbindung auf.

## *Weinsaures Antimonoxid.*

Das neutrale weinsaure Antimonoxid ist so gut wie unbekannt, man weifs nur, dafs sich Antimonoxid in Weinsäure zu einer in Wasser leicht löslichen, schwierig kristallisirbaren Verbindung vereinigen. Die concentrirte Auflösung wird nicht durch Alkalien, aber durch verdünnte Mineralsäuren weifs gefällt; sie setzt zuweilen ein weifses Pulver ab, was mit Alkohol gewaschen sich leicht in Wasser löst und Lakmus röthet (*Soubeiran*). Bekannter und genauer untersucht sind die Verbindungen der Weinsäure mit Antimonoxid und andern Basen.

## *Weinsaures Antimonoxid-Kali.*

Man kennt *drei* Verbindungen der Weinsäure mit Antimonoxid und Kali. Die eine derselben ist der in der Arzneikunde so hochgeschätzte *Brechweinstein*, den man durch Behandlung von Antimonoxid mit saurem weinsaurem Kali erhält. Dieses Salz unterscheidet sich von den übrigen weinsauren Salzen durch seine Zusammensetzung und sein chemisches Verhalten. Die Weinsäure, als eine zweibasische Säure, bedarf, um ein neutrales Salz zu bilden, entweder 1 At. einer Basis, die 2 At. Sauerstoff enthalten, oder 2 Atome Basis, die zusammen 2 At. Sauerstoff enthalten. Der Formel nach, welche die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Brechweinsteins ausdrückt,

$$\overline{T} + KO,\ Sb_2O_3$$

enthält derselbe in 1 Atom zwei Basen, die zusammen 4 At. Sauerstoff enthalten, mithin in den Basen 2 At. Sauerstoff mehr, als dem Verhältnifs in den neutralen weinsauren Salzen entspricht, und er wäre demnach als ein basisches Salz oder als ein Doppelsalz von neutralem weinsaurem Kali mit basisch weinsaurem Antimonoxid zu betrachten,

$$\overline{T},\ 2KO + \overline{T},\ 2Sb_2O_3;$$

2 Atome Antimonoxid bedürfen aber, um neutrales Salz zu bilden, 3 At. Weinsäure ($3\,\overline{T}$); der Brechweinstein enthält mithin 2 At. Weinsäure weniger als die eigentlich neutrale Verbindung.

Nach der bisherigen Annahme haben die neutralen Salze eine den Hydraten der Säuren analoge Zusammensetzung, in der Art, dafs man diejenigen Verbindungen neutrale nennt, in welcher ein oder mehrere Aequivalente Wasser in dem Hydrate der Säure ersetzt und vertreten sind durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten eines Metalloxids. Basische Salze sind hiernach Verbindungen von neutralen Salzen mit Metalloxiden, oder Verbindungen von Säuren mit Metalloxid, in welchen das Hydratwasser der Säure vertreten ist durch eine gröfsere Anzahl von Aequivalenten von Metalloxid.

Von dieser Klasse von basischen Salzen unterscheidet sich der Brechweinstein sehr wesentlich; bei 200° verliert er nemlich, ohne seine Farbe zu ändern, eine Quantität Wasser, welche, auf die Formel $\overline{T}$, KO, $Sb_2O_3$ berechnet, 2 Atome und auf die andere Formel 4 Atome ausmacht.

In der einfachsten Form ausgedrückt bezeichnet man mit neutralen Salzen gewisse Verbindungen einfacher oder zusammengesetzter Körper mit einer gleichen Anzahl von Aequivalenten von Metallen, und in so fern verschieden von einander, als sie verschiedene Metalle enthalten. Denkt man sich die Metalle in diesen Verbindungen ersetzt durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff, so hat man genau die sogenannten Hydrate der Säuren. Eine gewisse Anzahl von Metalloxiden enthält in einem Atom 3 Aeq. Sauerstoff, und diese ersetzen nach der gewöhnlichen Annahme, wie das Antimonoxid z. B., in ihren sogenannten neutralen Salzen 3 Atome einer andern Basis, welche zusammen ebenfalls 3 Atome Sauerstoff enthalten. Vergleicht man die Anzahl der Atome der Metalle mit einander, die sich in diesen Salzen zu vertreten vermögen, so ergiebt sich, dafs hierin 2 Atome Antimon aequivalent sind 3 Atomen von einem andern Metall (dessen Oxid nur 1 At. Sauerstoff aufnimmt) oder 6 Atomen Wasserstoff verglichen mit dem Hydrat der Säure. Die Anzahl der Atome der Metalle ist sich in diesen Salzen ungleich, alle übrigen Elemente sind aber in den nemlichen Verhältnissen zugegen. Diese Klasse von Oxiden bildet noch eine zweite Reihe von Salzen, in welchen, verglichen mit dem Hydrate der Säure, die Anzahl der Atome aller Elemente bis auf den Sauerstoff gleich ist, in denen also z. B. der Wasserstoff der Säure vertreten ist durch eine gleiche Anzahl von Atomen Metall.

Wenn man 3 Atome Weinsäure durch die Formel $3(C_8H_8O_{12}) + 12H$ ausdrückt, so ist $3(C_8H_8O_{12}) + 4Sb$ die Formel für das sogenannte neutrale weinsaure Antimonoxid. In der andern Reihe sind in einem Atom Weinsäure 4 At. Wasserstoff ersetzt durch 4 At. Antimon, oder die beiden Atome Hydratwasser der Säure sind ersetzt, nicht durch ihre Aequivalente an Antimonoxid, sondern durch eine gleiche Anzahl Atome Antimonoxid.

$C_8H_8O_{12} + 4H$ Weinsäure

$C_8H_8O_{12} + 4Sb + 4O$

Für jedes Atom Sauerstoff, was bei andern Salzen in der Form eines Metalloxids eine Verbindung mit dem Hydrate einer Säure eingeht, wird eine gleiche Anzahl von Sauerstoff-Atomen in der Form von Wasser ausgeschieden.

Wie man leicht bemerkt, gehen in die Zusammensetzung des ebenerwähnten Salzes mit den 4 At. Antimon 6 Atome Sauerstoff in die Verbindung ein, während nur 2 Atome Sauerstoff als Wasser abgeschieden und ersetzt werden.

Die nemliche Verbindung ist in dem Brechweinstein enthalten. Das eine Atom Wasser der Weinsäure ist durch Kali, das andere durch Antimonoxid ersetzt, oder die beiden Basen enthalten zusammengenommen 2 Atome Sauerstoff mehr, als den neutralen Salzen entspricht,

$$C_8H_8O_{12} + \frac{K}{Sb_2} + O_2$$

Der Brechweinstein bietet nun die bemerkenswerthe Fähigkeit dar, beim Erhitzen auf 200° in den Zustand überzugehen, in welchem er in Beziehung auf die Sauerstoffquantität eine, den andern weinsauren Salzen gleiche Form annimmt; es scheiden sich nemlich bei dieser Temperatur, ohne dafs sich Farbe und Eigenschaften ändern, die beiden Atome Sauerstoff, die hier als ausserhalb des Radikals bezeichnet stehen, in der Form von Wasser ab, und seine Zusammensetzung ist folgende:

$$C_8\,H_4\,O_{12} + \begin{matrix}K\\Sb_2\end{matrix}$$

Es haben sich mithin von dem Körper, den man als Radikal der Säure bezeichnet, 4 At. Wasserstoff abgeschieden, und man findet sie ersetzt durch 2 Aeq. Antimon (1 At. Antimon = 3 Aeq. Antimon); ob der Sauerstoff desselben von dem Antimonoxid oder von den Bestandtheilen der Säure genommen worden ist, kann natürlich nicht entschieden werden, nur soviel kann mit Gewifsheit vorausgesetzt werden, dafs dieses Wasser nicht fertig gebildet in dem bei 100° getrockneten Brechweinstein vorhanden war, und da die andern neutralen weinsauren Salze bei Erhitzung über 100° kein Wasser ohne Zersetzung abgeben, also die Bestandtheile der Säure für sich an der Bildung dieses Wassers keinen Antheil zu nehmen scheinen, da dieses Wasser nur bei dem Brechweinstein abgeschieden wird, bei einem Salze also, dessen Basen 2 Atome Sauerstoff mehr enthalten, also gerade soviel mehr, als in der Form von Wasser abgeschieden wird, so bleibt es immer am wahrscheinlichsten, anzunehmen, dafs an dieser Wasserbildung diese beiden Atome Sauerstoff Antheil haben, diese Wasserbildung mithin einer Reduktion des Oxids zuzuschreiben. (Siehe Annalen der Pharmacie Bd. XXVI. S. 157.)

Wenn eine Auflösung von Weinsäure mit Brechweinstein im Sieden erhalten wird, so löst sich darin bei weitem mehr auf, als ein gleiches Volum Wasser aufgenommen haben würde. Läfst man die Auflösung kalt werden und den überschüssigen Brechweinstein herauskristallisiren, so bleibt eine saure Flüssigkeit, welche bei Syrupconsistenz zu farblosen Kristallen erstarrt. Dies ist, wenn man den Brechweinstein basisches Salz nennt, die neutrale Verbindung der Weinsäure mit Kali und Antimonoxid.

$$2\bar{T} + \begin{matrix}KO\\Sb_2\,O_3\end{matrix}$$

Die beiden Basen enthalten zusammen 4 Atome Sauerstoff, die nemliche Quantität, welche alle Basen enthalten, die zur Neutralisation von 2 At. Weinsäure erforderlich sind. Dieses Salz ist stets in der Mutterlauge enthalten, welche bei der Darstellung des Brechweinsteins übrig bleibt. Beim Kochen des Antimonoxids mit Weinstein löst sich nemlich nur ein Theil davon auf, ein anderer Theil bleibt als Antimonoxid-Kali ungelöst.

Der Brechweinstein verbindet sich mit saurem weinsaurem Kali zu einem Doppelsalz, welches 3 Atome saures weinsaures Kali auf 1 Atom Brechweinstein enthält.

$$3(\bar{T}, KO, H_2O) + \bar{T}, KO, H_2\,O_3.$$

Dieses Salz bildet sich stets bei der Darstellung des Brechweinsteins, wenn die Mischung anhaltend im Sieden erhalten wird.

### *Neutrales weinsaures Antimonoxid-Kali.*

Formel: $2\bar{T}, KO, Sb_2\,O_3 + 7\,aq$ (*Knapp*).

*Darstellung:* 9 Theile Brechweinstein und 4 Th. kristallisirte Weinsäure werden zusammen in siedendem Wasser gelöst und die Auflösung bei gelinder Wärme abgedampft. Die beim Concentriren und Abdampfen sich absetzenden Kristalle von Brechweinstein trennt man von der Mutterlauge und stellt diese zum Kristallisiren an einen mäfsig warmen Ort.

*Eigenschaften:* Kristallisirt aus einer syrupdicken Auflösung bei ruhigem Stehen an einem warmen Orte in concentrisch vereinigten Gruppen; die einzelnen Kristalle sind nicht deutlich bestimmbar, sie zeigen übrigens

unter schiefen Winkeln zu einander geneigte Axen. Sie verwittern in warmer Luft und verlieren im luftleeren Raume 5 At. Wasser (9,2 p. c.), 2 Atome bleiben in der Verbindung zurück, sie lösen sich sehr leicht im Wasser, die Auflösung reagirt stark sauer. Wird eine heifse Auflösung dieses Salzes über den Kristallisationspunkt hinaus abgedampft und rasch erkaltet, so erstarrt sie zu einer durchsichtigen zähen Masse, welche nach einiger Zeit undurchsichtig und milchweifs wird, es entstehen in derselben weifse Punkte, welche bei Bewegung rasch zunehmen; zuletzt hat man eine blendendweifse Masse, die mit Wasser zusammengebracht eine sehr sauer reagirende Flüssigkeit und einen weifsen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag giebt. Die Flüssigkeit enthält weinsaures Antimonoxid und der Niederschlag eine Verbindung von saurem weinsaurem Kali mit Brechweinstein.

Vermischt man eine Auflösung von neutralem weinsaurem Antimonoxid-Kali mit Alkohol, so schlägt sich Brechweinstein als feines Pulver nieder, in der Flüssigkeit hat man eine Antimonoxid- und Kali-freie Auflösung von Weinsäure.

## *Brechweinstein.*

Formel: $\bar{T}, Sb_2O_3, KO + 2aq$ (*Wallquist, Dulk*).

$\bar{T}, Sb_2O_3, KO, aq$ (*Dumas*).

*Synonyme:* Weinsteinsaures Antimonoxid-Kali (Kali stibiato-tartaricum, Tartarus stibiatus, Tartras Kalico-stibicus, Tartras oxyduli Stibii et Potassae).

Der Brechweinstein wurde 1631 von *Mynsicht* entdeckt.

§. 173. Die einfachste Bereitungsart des Brechweinsteins (deren es eine sehr grofse Menge giebt) ist die von *Bucholz*, hier in den Mengenverhältnissen etwas abgeänderte. Es werden 3 Theile reines Spiefsglanzoxid mit 4 Theilen gepulvertem gereinigtem Weinstein, oder 4 Theile schwefelhaltiges mit 5 Th. Weinstein in einer steinernen Reib- oder Abrauch-Schaale mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, das Gemenge bis auf 60--70° R. erhitzt, und einige Stunden, unter Ersetzung des verdunstenden Wassers, oder überhaupt so lange erhitzt, bis dasselbe sich nicht mehr sandig anfühlt, und eine Probe sich bei Anwendung von reinem Oxid bis auf eine geringe Spur (sich ausscheidenden weinsauren Kalks), oder bei Anwendung von schwefelhaltigem Oxid bis auf den Schwefel in 15 Theilen kaltem Wasser löst, dann wird es mit 6—8 Theilen kochendem Wasser übergossen, ¼ bis ½ Stunde gekocht und heifs filtrirt. Die von den, nach dem Erkalten, angeschossenen Kristallen abgegossene Flüssigkeit wird ferner verdampft, so lange sie Kristalle liefert, und die unkristallisirbare Mutterlauge weggeschüttet. Sämmtliche, mit wenig kaltem Wasser gewaschene, Kristalle werden in 15 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, und das klare Filtrat langsam zur Kristallisation verdampft. Fallen die zuletzt erhaltenen Kristalle gelb aus, so müssen sie durch wiederholtes Lösen und Kristallisiren gereinigt werden. Eben so leicht erhält man mit Antimonchlorür (Spiefsglanzbutter) oder mit Algarothpulver einen sehr

schönen Brechweinstein. Es werden nach *Henry* 100 Theile Algarothpulver mit 245 Theilen Weinstein und der nöthigen Menge Wasser in einem gufseisernen (auch kupfernen, nur nicht zinnernen) Gefäfse hinreichende Zeit gekocht und die bis auf 1,21 spec. Gew. verdampfte Flüssigkeit heifs filtrirt. Auch kann man das mit Wasser zu Brei angerührte Gemenge nur wie vorher angegeben, hinreichend lange digeriren. — Oder man behandelt reines oder noch mit etwas Schwefel gemengtes basisch schwefelsaures Antimonoxid eben so mit seinem gleichen Gewicht Weinstein und verfährt wie vorher. Die schwierig kristallisirenden sauren Mutterlaugen werden weggeschüttet, die Kristalle mit wenig Wasser abgespült, nochmals gelöst und kristallisirt. Auf gleiche Art verfährt man mit Spiefsglanzglas oder Spiefsglanzsafran; nur ist dieser Brechweinstein etwas schwieriger zu reinigen. Das Abdampfen der Lauge zur Trockne liefert ein unsicheres, ja selbst des im gewöhnlichen Antimon enthaltenen Arsengehalts wegen gefährliches Präparat. (Ueber Brechweinsteinbereitung vergl. übrigens noch Magaz. f. Pharmacie Bd. 7. S. 256, Bd. 9. S. S. 167 u. Bd. 15. S. 242 ff.)

*Erklärung:* (siehe S. 895 ff.) Die unkristallisirbare, oder schwierig kristallisirbare Lauge enthält, bei Anwendung von unreinem Oxid, die fremden Metalle, Arsenik u. s. w., und mufs schon aus dem Grunde vom Brechweinstein entfernt werden.

§. 174. Die *Eigenschaften* des Brechweinsteins sind: Er kristallisirt in weifsen, glänzenden, durchscheinenden, rectangulären Säulen, mit 4 auf den Endkanten aufgesetzten Flächen (oft an beiden Enden) zugespitzt, die Zuspitzung ist gewöhnlich unvollständig, so dafs die beiden breiten Zuspitzungsflächen noch eine Kante bilden. Oft bleibt noch ein Rest der Endfläche der Säule. Nach *Bernhardi* ist die Kernform des Brechweinsteins das rhombische Octaeder. (Ueber eine von *Wurzer* beobachtete eigenthümliche Kristallform des Brechweinsteins s. Magaz. f. Pharmacie Bd. 26. S. 48.) An der Luft werden die Kristalle porcellanartig, undurchsichtig und mürbe, ohne zu zerfallen. Der Geschmack ist eigenthümlich, schwach süfslich, hintennach stechend, metallisch, ekelhaft. Er bewirkt in geringen Dosen (von 1—4 Gran) Erbrechen; wirkt in gröfsern (zu ½ Unze) selbst tödtlich. (Als Gegenmittel gegen Vergiftung mit Brechweinstein schlägt *Sauveton* China vor. Magaz. f. Pharmacie Bd. 12. S. 199.) Röthet Lackmus.

Für sich in einem verschlossenen Gefäfse der Weifsglühhitze ausgesetzt, erhält man eine Legirung von Kalium mit Antimon als Regulus, welcher in Wasser gebracht geruchloses Wasserstoffgas entwickeln mufs; ein Knoblauchgeruch zeigt Arsenik an (*Serullas*).

Der Brechweinstein löst sich in 14 bis 15 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser. Nach *Brandes* erfordert er bei 7° R. 18,9944, bei 17° 12,658, bei 25° 8,256, bei 30° 7,092, bei 48° 5,6, bei 50° 4,83, bei 60° 3,21, bei 70° 3,02, bei 80° 2,78 Theile Wasser zur Lösung. — Salpeter-, Salz- und Schwefel-Säure schlagen aus der kalten concentrirten wässerigen Lösung basisches salpeter-, salz- und schwefel-saures Antimonoxid, in Verbindung mit basisch weinsaurem Antimonoxid, nieder; es bleibt neutrales

weinsaures Antimonoxid-Kali in Auflösung, weshalb kein Weinstein gefällt wird. Setzt man der Brechweinsteinlösung, so lange als Trübung entsteht, Schwefelsäure zu, filtrirt und dampft in gelinder Wärme ab, so trübt sich die Flüssigkeit aufs Neue, durch Absetzen von basisch schwefelsaurem und weinsaurem Antimonoxid, und zuletzt kristallisirt in undeutlichen Körnern ein leicht lösliches Salz, aus saurem schwefelsaurem Kali und neutralem weinsaurem Antimonoxid-Kali bestehend. Essigsäure trübt die Brechweinsteinlösung nicht und erzeugt auch keinen Weinstein. Reine und kohlensaure Alkalien fällen die Brechweinsteinlösung anfangs nicht, mit der Zeit entstehen aber weiſse Niederschläge; Kalkwasser fällt sie sogleich. (Aus dem Grunde darf zur Lösung von Brechweinstein kein gewöhnliches Kalk- und Magnesia-haltiges Quellwasser, sondern nur reines [destillirtes] Wasser genommen werden.) Wässerige Hydrothionsäure färbt die verdünnte Lösung braunroth; hydrothionsaures Gas, so wie die mit stärkern Säuren versetzte wässerige Hydrothionsäure fällen ein Gemenge von saurem weinsaurem Kali und Schwefelantimonhydrat. Auf glühende Kohlen geworfen, bilden sich metallische Kügelchen von Antimon.

*Prüfung auf seine Reinheit:* Der Brechweinstein muſs schön weiſs und luftbeständig seyn, sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in 15 Theilen Wasser lösen (bedarf er mehr, so enthält er freien Weinstein oder weinsauren Kalk u. s. w.). Wässerige Hydrothionsäure darf die verdünnte Lösung desselben anfangs nur braunroth färben, die völlig klare Flüssigkeit trübt sich erst nach einigen Stunden an der Luft; fällt sie sogleich rothe Flocken, so enthält er freien Weinstein. Die mit Säuren versetzte Lösung darf durch Ferrocyankalium nicht blau gefällt werden. (NB. nur schwächere Säuren, wie Wein- und Essig-Säure, dürfen in geringer Menge zugesetzt werden, der blaue Niederschlag muſs *sogleich* erscheinen; erscheint er erst nach einiger Zeit, so kann er auch von dem Eisenoxidul des zerlegten Ferrocyankaliums herrühren (*Flaſshoff*). Die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenikgehalt ist wie bei den übrigen Antimon-Präparaten. *Der kristallisirte ist immer frei von Arsenik (Serullas).* (Vgl. jedoch *Elsner* in *Kastner's* Archiv für Chemie und Meteorologie Bd. 1. S. 326.

*Anwendung:* Als Brechmittel u. s. w. innerlich in Lösungen. Darf nicht mit den oben, und bei den Spieſsglanzoxid- so wie bei den weinsauren Salzen angezeigten, ferner mit China und allen gerbstoffhaltigen Substanzen, welche zerlegend auf ihn einwirken, vermischt werden. Wird auch äusserlich in Lösungen, und mit Fett vermengt, angewendet, und dient unter andern als Mittel zur Beförderung und Wiederherstellung des Haarwuchses.

## *Doppelsalz von Brechweinstein mit saurem weinsaurem Kali.*

**Formel:** $4\overline{T}, 4KO, Sb_2O_3 + 3aq$ oder $\overline{T}, KO, Sb_2O_3 + 3(\overline{T}, KO, H_2O.)$ (*Knapp*).

Entdeckt von *Knapp*.

*Darstellung:* Entsteht durch Zersetzung des neutralen weinsauren Antimonoxid-Kali's bei Concentration der Auflösung über ihrem Kristallisationspunkt; man erhält die Verbindung leicht, wenn 10 Theile (1 Atom) Brechweinstein und 16 Theile (3 Atome) saures weinsaures Kali zusammen in kochendem Wasser gelöst werden, beim Erkalten der Flüssigkeit oder wenn man 1 Vol. einer Auflösung von neutralem weinsaurem Antimonoxid-Kali einem gleichen Volum der nemlichen Auflösung zusetzt, die man vorher genau mit Kali neutralisirt und von dem niedergefallenen Antimonoxid abfiltrirt hat; nach einigen Augenblicken sondert sich eine groſse Menge dieses Salzes in Flittern ab; oder wenn eine Auflösung von saurem weinsaurem Kali zur Hälfte mit Kali neutralisirt und mit einer Auflösung von neutralem weinsaurem Antimonoxid-Kali vermischt wird. Entsteht ferner beim Kochen von Weinstein mit Antimonoxid neben Brechweinstein.

*Eigenschaften:* Perlmutterglänzende Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, sie verlieren weder an der Luft noch im leeren Raume von ihrem Gewichte. Setzt man seiner gesättigten heissen wässerigen Lösung solange kohlensaures Kali hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht, so erhält man ein neues sehr lösliches Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer strahligen Masse gesteht; Säuren fällen daraus das wiederhergestellte Doppelsalz. Manche Mutterlaugen, die nach der Bereitung des Brechweinsteins übrig bleiben, bestehen grofsentheils aus diesem löslichen, an Kali reicheren Salze.

### *Weinsaures Antimonoxid-Bleioxid.*

Formel: $\overline{T}$, $Sb_2O_3$, $PbO$ (*Dumas*). Durch Vermischung einer Brechweinsteinlösung mit einem löslichen Bleisalze erhält man einen weifsen Niederschlag, der bei 100° die durch obige Formel angegebene Zusammensetzung besitzt; bei 200° verliert derselbe, wie der Brechweinstein, 2 Atome Wasser (*Dumas*).

### *Weinsaures Quecksilberoxidul.*

Weinsaures Kali fällt die löslichen Quecksilberoxidulsalze in weifsen glänzenden Schuppen, die sich am Lichte gelb färben; wird durch Kali nur zur Hälfte zersetzt.

### *Weinsaures Quecksilberoxid.*

Essigsaures Quecksilberoxid wird durch freie Weinsäure vollständig gefällt. Kocht man Quecksilberoxid mit Weinstein, so löst sich darin eine beträchtliche Menge auf.

### *Weinsaures Silberoxid.*

Formel: $\overline{T} + 2AgO$. Weifse glänzende Schuppen, leicht in Ammoniak löslich, damit erwärmt erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Silber. Mit überschüssiger Kalilauge behandelt scheidet sich die Hälfte des Silberoxids ab. Nach *H. Rose* werden Silbersalze, denen Weinsäure zugesetzt worden, durch Alkalien vollständig gefällt.

### *Weinsaures Silberoxid-Antimonoxid.*

Brechweinsteinlösung wird durch salpetersaures Silberoxid weifs gefällt. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Antimonoxid und weinsaurem Silberoxid. Nach *Wallquist* ist derselbe dem Brechweinstein proportional zusammengesetzt.

### *Weinsaures Palladiumoxid.*

Salpetersaures Palladiumoxid giebt mit weinsauren Alkalien einen hellgelben Niederschlag (*Berzelius*).

### *Verhalten der Weinsäure in der Wärme.*

Die kristallisirte Weinsäure schmilzt bei 130—140° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche stärker erhitzt ins Sieden geräth; bei 160° färbt sie sich. Läfst man sie vor diesem Zeitpunkte erkalten, so gesteht sie zu einer weifsen, durchscheinenden, harten Masse, welche aus der Luft Wasser anzieht und zerfliefst; sie giebt mit Basen Salze, welche sich in ihren Eigenschaften von den weinsauren unterscheiden. Für sich in Wasser gelöst verwandelt sich die geschmolzene Säure nach und nach wieder in gewöhnliche Weinsäure (*Braconnot*). Durch die Einwirkung

der Wärme verliert die Weinsäure im Anfang $\frac{1}{4}$, sodann die Hälfte, zuletzt alles Hydratwasser.

Durch den Verlust von $\frac{1}{4}$ Wasser entsteht *Tartralsäure*, bei weiterer Erhitzung *Tartrelsäure*. Schnell und rasch auf 180° erhitzt, bläht sich die Weinsäure zu einer gelblichen, glänzenden, schwammigen Masse auf, welche in kaltem Wasser unlöslich ist und die Zusammensetzung der Weinsäure in dem Zustande, wie in den trocknen weinsauren Salzen, besitzt.

Verdoppelt man die Formel der Weinsäure, so lassen sich alle Veränderungen, die sie durch Schmelzen erleidet, in einer einfachen Form ausdrücken:

| | |
|---|---|
| Wasserfreie Weinsäure | $= C_{16}\,H_{16}\,O_{20}$ |
| Tartrelsäure | $= C_{16}\,H_{16}\,O_{20} + 2aq$ |
| Tartralsäure | $= C_{16}\,H_{16}\,O_{20} + 3aq$ |
| Kristallisirte Weinsäure | $= C_{16}\,H_{16}\,O_{20} + 4aq$ |

Die drei ersteren Modifikationen der kristallisirten Weinsäure verwandeln sich beim Erhitzen mit Wasser schnell und kehren in den Zustand der gewöhnlichen Weinsäure zurück; ihre Bildung beruht höchst wahrscheinlicher Weise darauf, dafs ein Theil der kristallisirten Säure, durch Verlust von Wasser zu wasserfreier Säure wird, die ähnlich wie die Borsäure und die arsenige Säure eine Verbindung mit der noch wasserhaltigen eingeht.

Betrachtet man die Formel $C_4\,H_4\,O_5$ als den Ausdruck der Zusammensetzung der wasserfreien Säure, so ist

| | |
|---|---|
| kristallisirte Weinsäure | $= 2(C_4\,H_4\,O_5) + 2aq$ |
| Tartralsäure | $= 3(C_4\,H_4\,O_5) + 2aq$ |
| Tartrelsäure | $= 4(C_4\,H_4\,O_5) + 2aq$ |

Als Wasserstoffsäure betrachtet würde die wasserfreie Weinsäure, welche als solche ihre Sättigungscapacität verloren hat, als eingehend in das Radikal der kristallisirten betrachtet werden müssen.

Das Wasser, was in obigen Formeln als Hydratwasser angegeben ist, würde die Aequivalente der Basen bezeichnen, durch die es in den weinsauren Salzen vertreten wird.

Die nemlichen Veränderungen, welche die Weinsäure beim Schmelzen erfährt, werden hervorgebracht, wenn sie mit dem 3—4fachen Volum concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, in dem Moment, wo beide auf einander zersetzend wirken, wo man anfängt schweflige Säuren zu bemerken, ist die Veränderung vor sich gegangen. Neutralisirt man die mit Wasser verdünnte Masse mit kohlensaurem Baryt oder Kalk, so bleiben tartralsaurer Baryt oder Kalk in Auflösung.

Unterwirft man die Weinsäure, für sich oder zum Theil an Basen gebunden, der trocknen Destillation, so erhält man neben Wasser und flüchtigen gasförmigen und ölartigen Produkten zwei *Pyrogensäuren;* die eine ist flüssig und nicht kristallisirbar, sie wird aus der kristallisirten Weinsäure erhalten; die andere ist fest und kristallisirbar, man gewinnt sie am reichlichsten aus sauren weinsauren Salzen mit alkalischer Basis.

Die Zusammensetzung der flüssigen wird durch die Formel $C_6\,H_6\,O_5 + aq$, die der festen durch die Formel $C_5\,H_6\,O_3 + aq$ ausgedrückt. Die zweite unterscheidet sich von der erstern durch die Elemente von 1 At. Kohlensäure, die sie weniger enthält.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs diese beiden Pyrogensäuren nicht Zersetzungsprodukte der kristallisrten Weinsäure seyn können, sondern dafs sie aus dem Körper entstehen, dem man den Namen *wasserfreie Weinsäure* gegeben hat.

2 At. wasserfreie Weinsäure enthalten die Elemente von

| | |
|---|---|
| 1 At. fester wasserfreier Pyroweinsäure | $C_5\,H_6\,O_3$ |
| 1 At. flüssige — — | $C_6\,H_6\,O_5$ |
| 5 At. Kohlensäure | $C_5\;\;O_{10}$ |
| 2 At. Wasser | $H_4\,O_2$ |
| 2 At. wasserfreie Weinsäure | $C_{16}H_{16}O_{20}$ |

Bei dieser Zersetzung bleibt eine grofse Menge Kohle im Rückstand, über deren Abscheidung obige Zusammenstellung keine Rechenschaft giebt.

Wenn das rohe Destillat der kristallisirten Weinsäure im Wasserbade concentrirt, sodann in einer Retorte bei 110° der Rectifikation unterworfen wird, so steigen Dämpfe auf, die sich in der Wölbung der Retorte zu feinen Nadeln verdichten. Diese Kristalle bilden sich ebenfalls bei der trocknen Destillation des weinsauren Kupferoxids; sie verflüchtigen sich bei der geringsten Erwärmung in weifsen, stechenden, Husten erregenden Dämpfen, die sich wieder zu Kristallen verdichten; schnell und rasch erhitzt tritt Zersetzung ein. Diese Materie löst sich nicht in Wasser, aber in wässerigen Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt; sie löst sich in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Essigsäure; die alkoholische Auflösung röthet Lackmus; ihre Auflösung in Essigsäure fällt das essigsaure Bleioxid weifs (*Gruner*).

## *Tartralsäure.*

Formel: $C_{12} H_{12} O_{15} + 2aq.$ Nach *Fremy:* $C_{16} H_{16} O_{20} + 3aq.$

*Darstellung:* Kristallisirte Weinsäure wird in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren im Schmelzen erhalten; man hört mit dem Erhitzen vor dem Zeitpunkte auf, wo sie anfängt eine schwach gelbliche Farbe anzunehmen. Die rückbleibende Masse ist Tartralsäurehydrat, verunreinigt mit geringen Mengen Weinsäure. In verdünnter Auflösung und frei von Weinsäure erhält man sie, wenn die geschmolzene Masse in Wasser gelöst mit kohlensaurem Baryt neutralisirt wird, wo sich weinsaurer Baryt abscheidet. Tartralsaurer Baryt bleibt in Auflösung; durch vorsichtige Fällung des Baryts erhält man eine wässerige Lösung von Tartralsäurehydrat.

*Eigenschaften:* Unkristallisirbare, sehr zerfliefsliche, durchsichtige oder durchscheinende Masse, die wässerige Auflösung reagirt und schmeckt rein sauer, weniger sauer wie Weinsäure; sie löst sich in Alkohol. In kaltem Wasser gelöst zerlegt sie sich langsam, schnell und rasch beim Erhitzen; sie verwandelt sich wieder in gewöhnliche Weinsäure.

### *Tartralsaure Salze.*

In den tartralsauren Salzen sind die in obiger Formel aufgeführten 2 Atome Hydratwasser der Säure ersetzt durch ihre Aequivalente Metalloxid, sie bildet mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, lösliche Salze; tartralsaures Bleioxid ist unlöslich in Wasser. Alle diese Salze verwandeln sich bei Berührung mit Wasser nach und nach in freie Weinsäure und weinsaure Salze. Schnell und rasch geschieht diese Verwandlung beim Erwärmen und Kochen mit Wasser.

*Tartralsaurer Baryt und Kalk* werden erhalten, wenn man die Flüssigkeit, die man durch Sättigung der geschmolzenen Weinsäure mit kohlensaurem Baryt oder Kalk erhalten hat, mit Alkohol vermischt, so lange noch ein Niederschlag gebildet wird. Mit Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet erhalten sie sich unverändert. *Tartralsaures Bleioxid* wird am besten durch Fällung von salpetersaurem Bleioxid mit freier Tartralsäure bereitet; der Niederschlag, den man vermittelst Wechselzersetzung von löslichen neutralen tartralsauren Salzen und Bleisalzen erhält, wechselt in seiner Zusammensetzung.

## *Tartrelsäure.*

Formel: $C_{16} H_{16} O_{20} + 2aq.$ Nach *Fremy:* $C_8 H_8 O_{10} + aq.$

Entdeckt von *Fremy*.

*Darstellung:* Entsteht beim längeren Schmelzen der Tartralsäure, ohne die Temperatur zu erhöhen.

*Eigenschaften:* Schwach gelbliche oder bräunliche Masse, weniger zerfliefslich wie die Tartralsäure, unkristallisirbar, von saurem Geschmack, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Verwandelt sich mit Wasser schnell in Tartralsäure und in Weinsäure. Die wässerige Auflösung bildet in essigsaurem Baryt und Kalk flüssige syrupartige Niederschläge; mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie lösliche Salze, die durch Alkohol aus ihrer wässerigen Lösung gefällt werden. Alle diese Salze erleiden durch Berührung mit Wasser ähnliche Verwandlungen wie die Tartralsäure. Das Kalksalz ist nach der Formel $C_8\,H_8\,O_{10} + CaO$, das Barytsalz nach der Formel $C_8\,H_8\,O_{10} + BaO$ zusammengesetzt (*Fremy*).

## *Wasserfreie Weinsäure.*

### *Wasserfreie Tartralsäure? Wasserfreie Tartrelsäure?*

Den einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers giebt die Formel: $C_4\,H_4\,O_5$.

*Darstellung:* 15 bis 20 Gramme kristallisirte Weinsäure werden in einer Porzellanschaale rasch auf 180—200° erhitzt. Unter Entwickelung von Wasserdämpfen bläht sie sich zu einer weifsen sehr porösen Masse auf, die man ablöst und im Oelbade eine Zeitlang einer Temperatur von 150° aussetzt; man wäscht sie alsdann im gepulverten Zustande so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser aufhört sauer su reagiren, und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume. Wird die Masse, ohne sie in das Oelbad zu bringen, sogleich mit Wasser zusammengebracht, so nimmt sie einen gallertartigen Zustand an, der das Waschen erschwert; wird sie feucht an einen warmen Ort zum Trocknen gebracht, so erleidet sie die beschriebenen Metamorphosen der Weinsäure rückwärts und verwandelt sich in gewöhnliche kristallisirte Säure.

*Eigenschaften:* Die wasserfreie Weinsäure ist ein weifses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, von sehr schwach saurem Geschmack; sie absorbirt Ammoniakgas und geht in Berührung mit Wasser oder löslichen Basen in Tartel-, Tartral- und gewöhnliche Weinsäure über.

## *Pyroweinsäure, flüssige.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_6\,H_6\,O_5$; Symb.: $p\bar{R}$ (*Berzelius.*)
Formel des Pyroweinsäure-Hydrats: $p\bar{R} + H_2O = p\bar{R} + aq.$

*Bildung:* Durch trockne Destillation der kristallisirten Weinsäure und Traubensäure. Wir nehmen als Symbol für diese Säure $p\bar{R}$ an, weil sich diese Säure ebenfalls durch trockne Destillation der Traubensäure (Acidum racemicum) bildet, und namentlich um sie von der festen Pyroweinsäure zu unterscheiden.

*Darstellung:* Kristallisirte Weinsäure wird in einer geräumigen tubulirten Retorte, am besten über einer Spirituslampe, bei 200° der Destillation unterworfen. Wenn das Schmelzen eine Zeitlang gedauert hat, bläht sich die Masse heftig auf und droht überzusteigen, was man durch häufiges Umrühren, durch die Oeffnung des Tubulus hindert. Es destillirt eine schwere saure Flüssigkeit über, welche nach starker Essigsäure riecht; sie ist begleitet von einem fortwährenden Strom kohlensaurem Gas. Wenn das Destillat stark gefärbt erscheint, unterbricht man die Destillation; der Rückstand in der Retorte ist alsdann halbflüssig, von tiefschwarzer Farbe; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien; bei fortgesetzter Erhitzung desselben bilden sich brennbare Gase und ein brenzliches gefärbtes Oel.

Das Destillat riecht nach brenzlicher Essigsäure, es besitzt eine gelbe Farbe und eine dickflüssige Consistenz; man bringt es in eine Retorte und unterwirft es einer neuen Destillation im Wasserbade, wo ein Gemenge

von Essigsäure und Brenzweinsäure übergeht, während ein dunkelbrauner Syrup zurückbleibt, in dem sich zuweilen Kristalle bilden; mit Wasser vermischt trübt sich dieser Syrup und setzt eine harzähnliche Materie ab.

Die reinste Säure erhält man durch Zersetzung des brenzweinsauren Bleioxids durch Schwefelwasserstoffsäure, es wird noch feucht mit wenig Wasser übergossen und Schwefelwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zerlegung hineingeleitet; die von dem Schwefelblei getrennte Flüssigkeit dampft man im leeren Raume über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ab.

*Eigenschaften:* Dicker, schwach gelblicher Syrup, in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen stechend sauer, salzsäureartig riechend, von scharf saurem, hintennach bitterem Geschmack. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen; sie scheint nicht destillirt oder verdunstet werden zu können ohne eine partielle Zersetzung; bei neuen Destillationen bleibt stets ein brauner, wenig harzartiger Rückstand.

### *Pyroweinsaure Salze.*

In den Verbindungen der Pyroweinsäure mit Basen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch ein Aequivalent Metalloxid; die pyroweinsauren Salze sind zum Theil kristallisirbar und schwierig rein zu erhalten. Bei der Sättigung der Säuren mit Alkalien und stärkeren Basen färbt sich die Mischung gelb oder braun, indem die Säure eine Veränderung erleidet. Viele der löslichen Salze sind, wenn bei ihrer Darstellung Erhitzung soviel wie möglich vermieden wurde, kristallisirbar, sie verlieren aber die Fähigkeit regelmäfsige Formen anzunehmen, wenn ihre Auflösung gekocht und in der Wärme verdunstet wird; man erhält in diesem Falle das Salz in Gestalt eines Gummi's. Wird das Verdunsten vermieden und eine kochend gesättigte Auflösung eines kristallinischen Salzes erkalten gelassen, so erhält man es wieder in der kristallinischen Modifikation. Die trocknen pyroweinsauren Salze werden, auf 100° erhitzt, gelb, ohne am Gewicht zu verlieren; die Säure wird daraus durch concentrirte Schwefelsäure nur schwierig abgeschieden, bei der Destillation geht ein Gemenge von Pyroweinsäure und Essigsäure über, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung der Säure ein.

Der gröfste Theil der Salze dieser Säure mit Erden und Metalloxiden ist löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien; sie sind wenig löslich in Alkohol, nicht in Aether.

Eine wässerige Auflösung der pyroweinsauren Salze nimmt durch Eisenoxidulsalze eine tief rothe Farbe an. In concentrirten Lösungen bildet sich mit hineingelegtem schwefelsaurem Kupferoxid ein weifser Niederschlag.

Die Pyroweinsäure bildet saure Salze; sie stellen im trocknen Zustande durchscheinende, gummiähnliche, farblose Massen dar, welche Lackmus röthen, aber nicht sehr sauer schmecken. Viele darunter, namentlich die in neutralem Zustande unlöslichen, werden durch Wasser zersetzt, andere von Alkohol; die sauren Salze mit alkalischen Salzen erleiden von beiden keine Veränderung.

### *Pyroweinsaures Aethyloxid.*

Symb.: $p\bar{R}$, AeO (*Malaguti*). In eine Auflösung von 1 Th. Pyroweinsäure in 2 Th. Alkohol, die man in gelinder Wärme erhält, leitet man getrocknetes salzsaures Gas, bis die Flüssigkeit mit Wasser vermischt eine reichliche Menge pyroweinsaures Aethyloxid fallen läfst; durch Waschen mit Wasser und Digestion mit Bleioxid erhält man es frei von Säure.

Das pyroweinsaure Aethyloxid stellt eine farblose, nach Calmus riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von scharfem bitterem Geschmack; ihr spec. Gewicht bei 15° ist 1,016, siedet bei 218° bei 0,758$^{mt}$ Barometerst., wobei Färbung und Zersetzung eintritt (*Malaguti*).

## *Pyroweinsaures Bleioxid.*

Formel des kristallisirten bei 100° getrockneten Salzes: $p\overline{R}$, PbO, aq. (*Berzelius*). Man erhält dieses Salz, wenn concentrirte Pyroweinsäure mit neutralem essigsaurem Bleioxid gemischt wird, wo es sich nach einiger Zeit in Gestalt eines weifsen körnigen Pulvers, zu dem sich die ganze Masse verdickt, absetzt. Durch Waschen läfst es sich von der anhängenden Mutterlauge und essigsauren Salzen befreien und mufs ohne alle Hülfe von Wärme getrocknet werden.

*Eigenschaften:* Weifses, nicht zusammenhängendes Pulver, im Wasser schwierig löslich, wird bei 100° gelb ohne am Gewicht zu verlieren, bei 120° nimmt es unter Verlust seines Kristallwassers eine brandgelbe Farbe an. Das gelb gewordene Salz giebt, mit kohlensaurem Natron zersetzt, citrongelbes kohlensaures Bleioxid und eine gelbe Auflösung des Natronsalzes, was in diesem Zustande in die gummiähnliche Modifikation übergegangen ist. Behandelt man das neutrale Salz mit verdünntem Ammoniak, so erhält man ein basisches Salz, $p\overline{R}$, 3PbO, aq.

## *Pyroweinsaures Silberoxid.*

Formel: $p\overline{R}$, AgO (*Berzelius*). Reine Pyroweinsäure wird mit frischgefälltem feuchtem Silberoxid gesättigt, wo sich das Salz sogleich in Gestalt einer kristallinischen blätterigen Masse abscheidet. Man löst sodann die Kristalle in siedendem Wasser und läfst nach dem Abfiltriren erkalten. Bei Anwendung von kohlensaurem Silberoxid wird die Säure unter Reduktion des Oxids zersetzt.

*Eigenschaften:* Glänzende, der Borsäure ähnliche Schuppen, fühlt sich sanft an wie Talk, wird im Sonnenlicht leberbraun, und erträgt 100° ohne sich zu gelben; das Salz ist schwerlöslich in kaltem Wasser, die Auflösung kann ohne Veränderung nicht abgedampft werden. Wird ein lösliches pyroweinsaures Salz der gummiähnlichen Modifikation in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, so erhält man einen weifsen flockigen Niederschlag, ohne Zeichen von Kristallisation; er löst sich leichter in heifsem Wasser als in kälterem und verträgt die Erhitzung weniger leicht als das andere Silbersalz; wird leicht gelb und setzt reducirtes Silber ab.

*Platinchlorür* und *-Chlorid* erleiden durch Pyroweinsäure oder deren Salze keine Veränderung, *Goldchlorid* wird hingegen leicht und schnell vollständig beim Sieden reducirt.

## *Pyroweinsäure, feste.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_5 H_6 O_3$. Symb.: $p\overline{T}$.

Formel des Hydrats: $C_5 H_6 O_3 + H_2O = pT$, aq (*Pelouze*).

*Bildung:* In geringer Menge bei der Destillation der kristallisirten Weinsäure, in gröfserer Quantität bei Destillation von saurem weinsaurem Kali (*Weniselos*).

*Darstellung:* Eine gläserne Retorte wird zu $^2/_3$ mit reinem Weinstein angefüllt und der Destillation unterworfen. Die als Destillat erhaltene saure gefärbte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zum Kristallisationspunkt abgedampft, wo nach dem Erkalten und weiteren freiwilligen Verdampfen die Brenzweinsäure sich absetzt. Die Mutterlauge behandelt man zur Zerstörung des vorhandenen brenzlichen Oels mit etwas rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme, raucht die freie Salpetersäure im Wasserbade ab und reinigt die erhaltenen Kristallmassen durch neue Kristallisationen.

*Eigenschaften:* Weifse, kristallinische, aus schiefen rhombischen Säulen bestehende Masse, von saurem, der Bernsteinsäure ähnlichen Geschmack; sie schmilzt bei 107—110°, fängt bei 140—150° an zu sie-

den und sich zu verflüchtigen; auf einem Platinblech erhitzt verdampft sie ohne Rückstand, in einer Retorte erhitzt hinterläfst sie Kohle; sie ist leicht in 3 Th. Wasser, Alkohol und Aether löslich. Schwefelsäure ist ohne Wirkung in der Kälte auf die kristallinische Säure, in der Wärme wird sie zersetzt; mit Salpetersäure erwärmt löst sie sich anfangs ohne Veränderung, damit in concentrirtem Zustande gekocht wird die Brenzweinsäure zersetzt. Salzsäure zeigt keine zersetzende Einwirkung. Kalk- und Baryt-Wasser, Chlorcalciumauflösung so wie salpetersaures Bleioxid werden davon nicht gefällt; mit essigsaurem Bleioxid vermischt bilden sich nach einiger Zeit weifse, sehr schwerlösliche Nadeln von brenzweinsaurem Bleioxid (*Weniselos*). In Widerspruch mit diesen Angaben stehen die Beobachtungen *Gruner's*. Derselbe erhielt die Säure durch Destillation des Weinsteins, Sättigung des Destillats mit kohlensaurem Baryt und Fällung der erhaltenen Auflösung in der Kälte mit Alkohol. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zersetzt und die Flüssigkeit zum Kristallisiren durch Verdampfen gebracht. Die von *Gruner* erhaltene Säure stellte vierseitige farblose Säulen oder sternförmig vereinigte Blättchen dar, von angenehm saurem Geschmack; sie schmelzen bei 100° und verlieren hierbei 8 p. c. Wasser. Die Auflösung in der Sonne verdunstet wird zum Theil in eine gelbe zähe Masse verwandelt. Eine ähnliche Veränderung erfolgt beim Aufbewahren einer verdünnten Auflösung; mit Salpetersäure erhitzt tritt Zersetzung unter Bittermandelölgeruch ein, bei Destillation dieser Mischung erhielt er eine blausäurehaltige Flüssigkeit. Die Zusammensetzung der Säure ist nach *Gruner's* Analyse $C_4 H_6 O_4$. Sie bildet nach demselben Doppelsalze *von Baryt mit Kali, Baryt mit Natron, Bleioxid und Ammoniak*, und liefert durch Behandlung mit Chlor eine der Citronsäure in ihrem Verhalten ähnliche Säure.

## *Pyroweinsaure Salze.*

Die Angaben von *Pelouze*, *Gruner* und *Weniselos* sind in Hinsicht auf die Eigenschaften der pyroweinsauren Salze so verschieden, dafs sie sich nicht mit einander vereinigen lassen. Nach *Weniselos* bildet diese Säure vorzugsweise saure kristallisirbare Salze, und neutrale, welche nicht kristallisiren. Nach *Pelouze* wird die Zusammensetzung des Bleisalzes durch die Formel $C_5 H_6 O_3 + PbO$ ausgedrückt. Das saure Kalisalz besteht nach *Weniselos* aus $2C_5 H_6 O_3 + KO, H_2O$. (Man sehe Ann. de chimie et de phys. T. 56. p. 297. Ann. der Pharm. XV. S. 151. *Trommsdorffs* N. Journal XXIV. S. 55.)

## *Neue Säure, durch Zersetzung aus Weinsäure? gebildet.*

In einer Fabrik in Pforzheim wurde von *Reimann* und *Nöllner* die Beobachtung gemacht, dafs eine Weinsteinmutterlauge, welche eine Menge fremder Stoffe und Salze enthielt, nachdem sie während eines Sommers sich selbst überlassen geblieben war, durch Zusatz von Schwefelsäure einen starken Geruch nach Essigsäure entwickelte. In Folge des Versuches, die vermeintliche Essigsäure hieraus darzustellen, erhielt man eine saure Flüssigkeit von dem Geruch und allen Eigenschaften der Essigsäure, nur darin von ihr wesentlich verschieden, dafs sie Salze von anderer Form und Zusammensetzung bildete. Die neutrale Verbindung dieser Säure mit Bleioxid kristallisirt z. B. nur schwierig in der syrupdicken Auflösung in blumenkohlähnlichen Vegetationen, die basische hingegen leicht in grofsen, regelmäfsigen, durchsichtigen Octaedern, welche in der Wärme der Hand in ihrem Kristallwasser schmelzen und sich in ein Skelett von wasserfreiem Salz und in eine gesättigte Lösung des nemlichen Salzes verwandeln. Diese Kristalle enthalten 35,6 p. c. Bleioxid und 42,8 Kristallwasser. Eine ähnliche Verschiedenheit zeigen die Verbindungen dieser

Säure mit andern Basen, das Silbersalz enthält z. B. 61,3 p. c. Silberoxid und stellt feine dünne Nadeln dar, während das essigsaure Silberoxid in breiten glänzenden Blättern kristallisirt und 70 p. c. Silberoxid enthält. Eine nähere Untersuchung dieser Säure bereitet sich so eben vor, sie wird bald entscheiden, ob sie in der That eine eigenthümliche Säure oder ein Gemenge von Essigsäure mit einer andern Materie ist.

## *Traubensäure.*

*Formel* die nemliche wie bei der kristallisirten Weinsäure. Symb. $\overline{R}$. Die kristallisirte Säure ist $\overline{R} + 2aq$. Die bei 100° getrocknete $\overline{R} + aq$.

Entdeckt von *Kestner* in Thann, von *John* als eigenthümliche Säure unter dem Namen *Voghesische Säure* beschrieben. Die Zusammensetzung der Säure wurde durch *Gay-Lussac* und *Berzelius* ermittelt, die Gleichheit in den Verhältnissen der Elemente der Wein- und Traubensäure gab *Berzelius* Veranlassung zur Aufstellung der Klasse von chemischen Verbindungen, die man *isomere* nennt.

*Darstellung:* Bis jetzt ist diese Säure nur als Nebenprodukt bei der Darstellung der Weinsäure erhalten worden. Wenn nemlich die Flüssigkeit, die durch Zersetzung des Kalkniederschlags vermittelst Schwefelsäure erhalten wurde, abgedampft und im concentrirten Zustande der Winterkälte ausgesetzt wird, so scheiden sich lange vorher, ehe sich Kristalle von Weinsäure bilden, kristallinische Krusten von Traubensäure aus, die man durch neue Kristallisationen leicht reinigt. Dasselbe geschieht, wenn die Mutterlauge von der Darstellung der Weinsäure stark abgekühlt wird.

*Berzelius* giebt zu ihrer Bereitung folgende Methode an, die sich auf die Unkristallisirbarkeit des Doppelsalzes gründet, was diese Säure mit Kali und Natron bildet. Gewöhnlicher Weinstein wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, das Seignettesalz auskristallisirt und die rückbleibende Mutterlauge gerade so wie bei der Darstellung der Weinsäure behandelt. Die Traubensäure kristallisirt zuerst, erst wenn die Flüssigkeit Syrupconsistenz erlangt hat, erhält man Kristalle von Weinsäure.

*Eigenschaften:* Die kristallisirte Traubensäure bildet wasserklare schiefe rhombische Prismen, welche in trockner Luft verwittern. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, ist geruchlos. Durch die Einwirkung der Wärme schmilzt sie (über 200°) zu einer farblosen Flüssigkeit, die in höheren Temperaturen sich gelb färbt und Produkte liefert, welche vollkommen analog sind denen, welche aus der Weinsäure unter denselben Verhältnissen gebildet werden.

Die kristallisirte Traubensäure enthält 2 Atome (21,306 p. c.) Wasser, von welchen sie die Hälfte bei der Verwitterung in der Wärme verliert; sie löst sich in 5,7 Wasser von 15° C. (*Walchner*) und ist in Alkohol weniger löslich als in Wasser; die verdünnte wässerige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Schimmelbildung.

Die Traubensäure bildet in der Auflösung des salpetersauren, schwefelsauren Kalks und Chlorcalciums einen Niederschlag von traubensaurem Kalk. Der traubensaure Kalk ist in Chlorwasserstoffsäure löslich und wird daraus wieder durch Ammoniak gefällt, durch beide Reactionen unterscheidet sich die Traubensäure wesentlich von der Weinsäure.

## *Traubensaure Salze.*

Die Traubensäure bildet mit den Basen die traubensauren Salze; die bis jetzt untersuchten sind das *traubensaure Aethyl-* und *Methyloxid*, das *saure traubensaure Kali*, das *traubensaure Bleioxid*, das *traubensaure Antimonoxid-Kali* und *traubensaure Silberoxid;* sie besitzen genau die Zusammensetzung der weinsauren Salze der nemlichen Basen, ihre Eigenschaften und Verhalten sind nur unvollständig bekannt.

## *Saures traubensaures Aethyloxid.*

Formel: $\overline{R}$, AeO, 2aq (*Guerin Varry*). — *Darstellung* wie die des entsprechenden weinsauren Salzes.

*Eigenschaften:* Farblose, geruchlose Prismen von saurem, hintennach süfslichem Geschmack, in ihrem Verhalten an der Luft, im Wasser etc. analog der entsprechenden weinsauren Verbindung.

Mit Kalkwasser erhält man damit einen in Wasser und einem Ueberschufs des sauren traubensauren Aethyloxids unlöslichen, aber in Salpetersäure löslichen Niederschlag, mit Strontianwasser einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Kali und Natron werden davon gefällt, die Niederschläge sind schwerlöslich. Essigsaures Bleioxid wird davon weifs niedergeschlagen.

Die Zusammensetzung des *traubensauren Aethyloxid-Kali's* wird durch die Formel $\overline{R}$, AeO, KO, 2aq, die des *traubensauren Aethyloxid-Baryts* durch $\overline{R}$, AeO, BaO, 2aq, die des *traubensauren Aethyloxid-Silberoxids* durch $\overline{R}$, AeO, AgO ausgedrückt (*Guerin Varry*).

## *Saures traubensaures Methyloxid.*

Formel: $\overline{R}$, MeO, 2aq (*Guerin Varry*). — *Darstellung* und *Eigenschaften* wie die entsprechende weinsaure Verbindung, sie unterscheidet sich von letzterer durch ihr Verhalten zu Kalkwasser und Natron. Mit Kalkwasser vermischt entsteht nemlich ein im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag, und in reinem oder kohlensaurem Natron verursacht sie keine Trübung.

Das *traubensaure Methyloxid-Kali* ist $\overline{R}$, MeO, KO, aq, *traubensaures Methyloxid-Baryt* $\overline{R}$, MeO, BaO, aq.

## *Traubensaures Bleioxid.*

Formel des trocknen Salzes wie die des *weinsauren Bleioxids.* Giefst man essigsaures Bleioxid in eine heifse Auflösung von Traubensäure bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, und filtrirt die Flüssigkeit ab, so scheidet sich daraus traubensaures Bleioxid in glänzenden Körnern ab, welche beim Erhitzen unter Wasserverlust verknistern.

## *Traubensaures Antimonoxid-Kali.*

Darstellung, Zusammensetzung und chemisches Verhalten wie das des Brechweinsteins; in seiner Kristallform weicht es hingegen ab, indem es in feinen meistens gruppenförmig vereinigten Nadeln kristallisirt, die aus vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis bestehen. Die Mutterlauge, aus der sich dieses Salz abgesetzt hat, giebt bei weiterem Verdunsten kurze, weifse, leichte Kristallnadeln, welche an der Sonne getrocknet milchweifs werden.

## *Traubensaures Silberoxid.*

Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung wie das entsprechende weinsaure Salz.

Die Traubensäure verliert in gelinder Wärme die Hälfte ihres Hydratwassers, eine Eigenschaft, welche der Weinsäure abgeht, sie bildet nach den übereinstimmenden Untersuchungen von *Gmelin* und *Berzelius* kein Doppelsalz mit Kali und Natron, wonach man sie als einbasische Säure betrachten mufs.

### *Wirkung der Wärme auf die Traubensäure.*

Nach den Versuchen von *Fremy* verhält sich die Traubensäure, wenn man sie der Einwirkung einer Temperatur aussetzt, bei welcher sich noch keine empyreumatischen Produkte bilden, genau wie die Weinsäure; es entstehen zwei neue Säuren, von denen die eine die Eigenschaften und Zusammensetzung der *Tartralsäure*, die andere die Eigenschaften, Zusammensetzung und Sättigungscapacität der *Tartrelsäure* besitzt; sie hinterläfst ferner in höheren Temperaturen eine mit der wasserfreien Weinsäure in ihren Eigenschaften identische Materie, und zersetzt sich bei der trocknen Destillation wie die Weinsäure in zwei Pyrogensäuren, von denen die eine von *Berzelius* entdeckt und untersucht und als *flüssige brenzliche Weinsäure* beschrieben worden ist.

## *Aepfelsäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_8\ H_8\ O_8$. Symb.: $\overline{M}$.

Formel des Aepfelsäurehydrats: $C_8\ H_8\ O_8 + 2aq$. Symb.: $\overline{M}, 2aq$.

*Vorkommen und Geschichte:* In der Natur ist die Aepfelsäure sehr häufig verbreitet, sie findet sich in vielen sauer- oder säuerlichschmeckenden Früchten und Pflanzensäften, begleitet von Citronsäure und Weinsäure; sie wurde zuerst von *Scheele* in dem Saft der Aepfel entdeckt, woher ihr Name abgeleitet wurde. *Donavan* fand sie in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), er hielt sie für eine eigenthümliche von der Aepfelsäure sich unterscheidende Säure und nannte sie Spiersäure (*acide sorbique*). *Braconnot* bewies später ihre Identität mit der Aepfelsäure.

*Darstellung:* Das Aepfelsäurehydrat gewinnt man stets aus äpfelsaurem Bleioxid, was man mit warmem Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Sobald die Flüssigkeit beim Umschütteln Geruch von freiem Schwefelwasserstoff zeigt, wird sie von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirt, und anfänglich über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft.

*Eigenschaften:* Das Aepfelsäurehydrat setzt sich aus einer concentrirten Auflösung, wenn sie längere Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen wird, in körnig, undeutlich kristallinischen Krusten ab, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zerfliefsen. Die bei 120° getrockneten Kristalle enthalten kein Kristallwasser (*Pelouze*). Die wässerige Auflösung schmeckt sehr sauer, im unreinen Zustande aufbewahrt zersetzt sie sich unter Schimmel- und Schleimbildung, sie reducirt Goldsalze und wird durch Salpetersäure in Kleesäure verwandelt. Mit Schwefelsäurehydrat erwärmt zerlegt sie sich unter Entwickelung von brennbarem Gas und einer stechend sauren Flüssigkeit. Sie löst sich in Alkohol ohne Rückstand.

Läfst man die kristallisirte Säure in einem Glas- oder Porcellangefäfs längere Zeit an einem nicht über 130 — 140° warmen Orte stehen, so schmilzt sie zuerst, nach einiger Zeit bilden sich in dieser Flüssigkeit feine kristallinische Blättchen, welche beständig zunehmen, zuletzt verwandelt sie sich in eine trockne Masse oder dicken kristallinischen Brei, aus welchem man durch kaltes Wasser unveränderte Aepfelsäure ausziehen kann. Die letztere Auflösung zur Syrupdicke abgedampft und auf dieselbe Weise behandelt, zeigt ganz die nemlichen Erscheinungen, d. h. sie verwandelt sich durch den Einflufs der Wärme in eine in kaltem Wasser schwerlösliche Substanz, von stark sauren Eigenschaften. Der auf diese Weise aus Aepfelsäure sich bildende Körper ist *Fumarsäure*.

Bringt man Aepfelsäurehydrat in eine kleine Retorte, welche zu $^3/_4$ damit angefüllt ist, und unterwirft sie einer raschen Destillation bei lebhaftem Feuer, so destillirt im Anfang Wasser über, später kommt eine flüchtige kristallisirende Säure; bei einem gewissen Zeitpunkte trübt sich die in der Retorte schmelzende und siedende Säure, sie wird dicker und

zäher. Entfernt man nun das Feuer, so geht die Destillation noch einige Augenblicke fort, aber plötzlich erstarrt der Rückstand in der Retorte zu einer kristallinischen, ganz trocknen, weichen Masse, welche ebenfalls Fumarsäure ist.

Je schneller und rascher die trockne Destillation der Aepfelsäure geleitet wird, desto mehr erhält man von der ebenerwähnten flüchtigen kristallisirbaren Säure. Die so eben beschriebenen Zersetzungserscheinungen und die dabei auftretenden Produkte sind von *Pelouze* zuerst beobachtet und untersucht worden, die flüchtige Säure erhielt von ihm den Namen *Maleinsäure*. Die Maleinsäure ist, wie aus dem Verhalten ihrer Silbersalze hervorgeht, eine zweibasische Säure, woraus geschlossen werden mufs, dafs die Aepfelsäure ebenfalls zweibasisch ist.

## *Aepfelsaure Salze.*

Die meisten Verbindungen der Aepfelsäure mit Basen sind im Wasser löslich, die unlöslichen lösen sich in Salpetersäure.

*Neutrales äpfelsaures Kali, Natron, Ammoniak* und *Manganoxydul* sind zerfliefslich, schwierig kristallisirbar, die sauren Salze dieser Basen lassen sich in regelmäfsigen Formen erhalten.

Aepfelsaurer Baryt und Kalk verwandeln sich in erhöhter Temperatur in fumarsaure Salze. (*Hagen.*)

Vermischt man wässerige Aepfelsäure mit kohlensaurem Kalk und Baryt, so verbinden sich unter Entwickelung von Kohlensäure diese Metalloxide mit der Aepfelsäure, ohne aber dafs die Flüssigkeit selbst beim gelinden Erwärmen mit einem Ueberschufs der Basen ihre saure Reaction verliert. Bei der wechselseitigen Zersetzung auflöslicher äpfelsaurer Salze mit andern Metallsalzen fällt häufig mit dem unauflöslichen Salze, was sich bildet, eine Portion des zugesetzten Salzes oder seiner Basis nieder, so dafs der Niederschlag häufig eine Doppelverbindung enthält. Aepfelsaures Kali, Natron und Ammoniak bilden mit unauflöslichen äpfelsauren Metalloxidverbindungen Doppelsalze, welche in kaustischen Alkalien wie die entsprechenden weinsauren Salze löslich sind. Die Gegenwart von Aepfelsäure in einer Eisen- oder Kupferoxid-Auflösung verhindert z. B. die Fällung dieser Oxide durch Alkalien. Unter den äpfelsauren Salzen ist nur das äpfelsaure Eisenoxid in Weingeist löslich.

Kalkwasser mit Aepfelsäure neutralisirt bleibt in der Kälte und Wärme klar, und bei fortgesetztem Abdampfen scheidet sich kristallinischer äpfelsaurer Kalk ab, der sich beim Kochen mit Wasser wieder löst. Dieses Verhalten unterscheidet sie hinlänglich von Kleesäure, Traubensäure, Weinsäure und Citronsäure. Ein anderes Kennzeichen ist die ausgezeichnete Form, welche das frisch niedergeschlagene äpfelsaure Bleioxid beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit annimmt. Der gebildete Niederschlag ist nemlich weifs und im Anfang käseartig, nach und nach bilden sich aber darin, von einem Mittelpunkte ausgehende, concentrisch gruppirte perlmutterglänzende Nadeln, in die sich nach und nach der ganze Niederschlag verwandelt.

*Aepfelsaures Ammoniak, saures.* $\overline{\overline{M}}$, $AdH_4O$, aq (*J. L.*). Zur Darstellung dieses Salzes bedient man sich am besten des unreinen äpfelsauren Bleioxids, was man durch Fällung von Aepfelsaft oder besser des Saftes der Vogelbeeren (welche im Anfang August gesammelt werden müssen oder zu der Zeit, wo die grünen Beeren anfangen roth zu werden) mit essigsaurem Bleioxid erhält. Das kristallinische äpfelsaure Bleioxid übergiefst man mit Wasser, erhitzt es damit auf 60 bis 70° und setzt nun nach und nach so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis eine Probe der Flüssigkeit, von dem gebildeten schwefelsauren Bleioxid abfiltrirt, mit Barytsalzen einen schwachen Gehalt von freier Schwefelsäure zu erkennen giebt, man setzt nun eine verhältnifsmäfsig kleine Menge überschüssiges

äpfelsaures Bleioxid hinzu, kocht eine Viertelstunde lang, und filtrirt die tiefrothe saure Flüssigkeit von dem schwefelsauren Bleioxid ab, das man mit Wasser auswäscht. Die erhaltenen sauren Flüssigkeiten, welche unreine Aepfelsäure enthalten, werden vereinigt und auf die Hälfte abgedampft. Man theilt sie alsdann in zwei gleiche Theile (dem Volumen nach), sättigt den einen Theil mit kohlensaurem Ammoniak, schüttet sodann den ungesättigten Theil zu der andern Hälfte der neutralisirten Flüssigkeit, dampft zur schwachen Syrupconsistenz ab und läfst sie ruhig erkalten. Es bildet sich nach 24 Stunden eine reichliche Kristallisation von grofsen regelmäfsigen gefärbten Kristallen von saurem äpfelsaurem Ammoniak, von denen man durch Verdampfen der Mutterlauge noch mehr erhält. Die gefärbten Kristalle werden in heifsem Wasser gelöst und der Auflösung so lange frischgeglühtes, mit Wasser wohlausgewaschenes Holzkohlenpulver zugesetzt, bis die Auflösung farblos ist. Beim Abdampfen und Kristallisiren dieser Flüssigkeit erhält man vollkommen klares, farbloses saures äpfelsaures Ammoniak.

Man mufs sich hüten, Eisen oder Materien, welche Eisen enthalten, in Berührung mit der Flüssigkeit zu bringen, denn man erhält in diesem Fall gelblich gefärbte Kristalle, denen man durch Kohle oder durch ein anderes Mittel die Farbe nicht entziehen kann. Enthält die Auflösung dieses Salzes bei seiner Darstellung saures schwefelsaures Ammoniak, so wird dadurch eine sehr beträchtliche Menge saures äpfelsaures Salz unkristallisirbar gemacht.

Das saure äpfelsaure Ammoniak kristallisirt in wasserhellen Kristallen von der Form des Bergkristalls; sie lösen sich in 8 Th. kaltem, in weniger siedendem Wasser und sind unlöslich in Alkohol.

*Aepfelsaures Aethyloxid. Thenard* erhielt durch Destillation der Aepfelsäure mit Schwefelsäure und Alkohol im Rückstande eine gelbliche ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser. Bei Destillation von saurem äpfelsaurem Ammoniak, Schwefelsäure und Alkohol, bis zum Schwarzwerden des Rückstandes, erhält man ein höchst angenehm riechendes Destillat, aus welchem Wasser fumarsaures Aethyloxid in Gestalt einer ölartigen, ätherartigen Flüssigkeit abscheidet Man erhält die nemliche ätherartige Substanz, wenn eine Auflösung von Aepfelsäure in starkem Alkohol mit salzsaurem Gas gesättigt und bis zur Trockne abdestillirt wird, wobei sehr geringer schwarzer Rückstand bleibt. Es geht bei dieser Destillation zuerst ein salzsäurehaltiger Alkohol, sodann eine schwere ölartige saure Flüssigkeit über, die, mit Wasser vermischt, sich zum grofsen Theil darin löst, wobei ebenfalls fumarsaures Aethyloxid zurückbleibt.

*Aepfelsaurer Baryt.* $\overline{M}$, 2BaO und $\overline{M}$, 2BaO, 4aq. Eine Auflösung von kohlensaurem Baryt in Aepfelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur gemacht ist, setzt beim Verdampfen an der Luft dünne durchsichtige Blätter von wasserhaltigem neutralem äpfelsaurem Baryt $\overline{M}$, 2BaO, 4aq ab, die sich in kaltem Wasser mit grofser Leichtigkeit lösen. Die Flüssigkeit, in der sich diese Kristalle gebildet haben, reagirt stark sauer. Erhitzt man die gesättigte Auflösung dieses Salzes in kaltem Wasser zum Sieden, so trübt sie sich und es bildet sich ein starker Niederschlag von wasserfreiem Salz $\overline{M}$, 2BaO, was sich bei anhaltendem Kochen in mehr Wasser wieder löst. Eine sauer reagirende Auflösung von kohlensaurem Baryt in Aepfelsäure setzt wasserfreies Salz beim Abdampfen in der Wärme in weifsen farblosen, in kaltem Wasser sehr schwerlöslichen Krusten ab.

*Aepfelsaurer Kalk.* Die Aepfelsäure bildet mit Kalk ein saures, in heifsem Wasser sehr lösliches, leicht kristallisirbares und ein neutrales schwerlösliches Salz. Da man sich des sauren Kalksalzes zur Darstellung des äpfelsauren Bleioxids und damit zur Darstellung der Aepfelsäure am vortheilhaftesten bedient, so soll seine Gewinnung aus Vogelbeersaft ausführlich beschrieben werden. Die im August gesammelten, rosenroth gewordenen unreifen Vogelbeeren werden in einem Mörser von Eisen zer-

stampft, der Saft ausgepreſst durch ein Tuch filtrirt und in einem kupfernen Kessel so lange mit einer dünnen Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit anfängt ihre Farbe zu ändern. Der rothe Saft wird beim Uebersättigen mit Kalk dunkelgrün, beinahe schwarz. Der Kalk darf nicht bis zur Erscheinung dieser Farbe zugesetzt werden, sondern die Flüssigkeit muſs eine schwach saure Reaction behalten und eine dunkelbraunrothe Farbe besitzen. Wird sie bei diesem Zeitpunkte zum Sieden erhitzt und im Kochen erhalten, so schlägt sich weiſser, grobkörnig kristallinischer, neutraler äpfelsaurer Kalk in groſser Menge nieder, den man mit durchlöcherten groſsen Löffeln beständig aus der Flüssigkeit herausnimmt. Wenn sich von diesem Niederschlag nichts mehr absetzt, setzt man wieder Kalkmilch mit der nemlichen Vorsicht zu und verfährt wie vorher, wo man eine neue Quantität Niederschlag gewinnt.

Aller gewonnene neutrale äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser abgewaschen und feucht in eine kochende Mischung von 1 Theil Salpetersäure mit 10 Theilen Wasser getragen, so lange sich darin noch auflöst, die heiſse concentrirte Auflösung läſst man alsdann erkalten, wo man eine reichliche Portion von farblosem saurem äpfelsaurem Kalk in groſsen regelmäſsigen Kristallen erhält. Man reinigt sie durch Auflösung in reinem Wasser, ein Zusatz von Kohle ist hierbei nur selten nöthig. Die salpetersauren Mutterlaugen sättigt man zuletzt mit Kreide und dampft sie ab, wo wieder neutraler äpfelsaurer Kalk gewonnen wird, den man wie vorher behandelt.

Unreifer Vogelbeersaft giebt nahe an 12 p. c. sauren äpfelsauren Kalk, welcher 64,74 Aepfelsäurehydrat, 13,67 Kalk und 21,59 Kristallwasser enthält.

Die Zusammensetzung des kristallisirten sauren äpfelsauren Kalks wird durch die Formel $\overline{M}, \left.\begin{matrix}CaO\\ aq\end{matrix}\right\} 6aq$ ausgedrückt, bei 100° verlieren die Kristalle 2 Atome Wasser, bei 185° 5 Atome und werden zu $\overline{M}, \left.\begin{matrix}CaO\\ aq.\end{matrix}\right\}$ Die Kristalle sind durchsichtig und farblos, sie lösen sich in 20 Th. kaltem, in ihrem gleichen Gewicht siedendem Wasser.

*Neutraler äpfelsaurer Kalk.* $\overline{M}$, 2CaO. Beim Sättigen von Aepfelsäure mit kohlensaurem Kalk erhält man eine saure Auflösung, welche, zum Sieden erhitzt, zu einem kristallinischen Brei gerinnt. Das sich abscheidende pulverförmige Salz löst sich sehr schwer im Wasser, diese geringe Löslichkeit wird durch Aepfelsäure nicht vermehrt; es enthält 2 At. Wasser, was bei 200° weggeht.

Neutralisirt man Kalkwasser mit Aepfelsäure und läſst die Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdampfen, so erhält man groſse glänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Blätter; sie enthalten auf 1 Aeq. Kalk zwei Atome Wasser, von denen bei 150° die Hälfte weggeht, wodurch das Salz seine Löslichkeit verliert, bei 200° wird es wasserfrei; beim Erhitzen seiner concentrirten Auflösung schlägt sich das erstbeschriebene Salz nieder.

*Aepfelsaure Bittererde.* $\overline{M}$, 2MgO, 10aq. Schöne durchsichtige, an der Luft verwitternde Würfel, löslich in 28—29 Th. kaltem, leichter in siedendem Wasser, welche bei 120° 8 At. Wasser verlieren.

*Aepfelsaures Eisenoxid* ist *im unreinen Zustande* als *Eisenextract* (*extractum Ferri pomatum et cydoniatum*) officinell. — Man bereitet es am zweckmäſsigsten nach *Michaelis* und *Bucholz*, indem Quitten oder säuerliche Aepfel auf einem Reibeisen zerrieben, und der zerriebene Brei, mit dem 6ten Theil Eisenfeile gemengt, so lange (2—3 Tage) in gelinder Wärme unter öfterm Rühren in Berührung gelassen wird, bis eine schwarzbraune, stark eisenhaft schmeckende Masse entstanden ist, und sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Das Gemenge wird dann noch ¼ bis ½

Stunde in einem eisernen Gefäfse gekocht, kolirt und geprefst; der Rückstand nochmals mit etwas Wasser erhitzt, geprefst, alles Flüssige klar geseiht und in gelinder Wärme, am besten im Wasserbad, zur Extractdicke verdampft. — Auch erhält man das Eisenextract durch anhaltendes Digeriren und Kochen von 1 Theil Eisenfeile mit 4 Theilen Aepfel- oder Quitten-Saft, und Abdunsten der klaren Flüssigkeit zur Extractdicke. — Auf letztere Art wird weit schwieriger eine gesättigte Verbindung erhalten, als auf die erste; denn der Saft wirkt nur sehr schwach auf das metallische Eisen, wenn nicht zugleich Luft zutreten kann. Der Brei gestattet aber den Luftzutritt weit mehr, die Oxidation des Eisens erfolgt darum viel schneller, und man erhält eine möglichst mit Eisenoxid gesättigte, äpfelsaure Verbindung. Die gegenseitige Einwirkung der Stoffe liefse sich wohl durch Silber, wie beim Eisenweinstein, befördern. — Das Eisenextract ist eine schwarzbraune, mit der Zeit öfters körnig-kristallinisch werdende, an der Luft zerfliefsliche Salzmasse, von süfsem und zusammenziehend eisenhaftem Geschmack. — Enthält aufser äpfelsaurem Eisenoxid, Zucker, Gummi und sonstige extractive Theile. — Seine Güte erkennt man an seinem süfsen und stark eisenhaften Geschmack, es darf nicht brandig riechen und schmecken. Ein polirtes Eisen in dasselbe gesteckt, darf sich nicht verkupfern; oder etwas davon eingeäschert, Ammoniak blau färben. Mufs sich in Wasser leicht lösen, die Lösung ist jedoch immer etwas trübe. — Wird für sich in Pillenform und Mixturen gegeben. — Darf mit keinen gerbestoffhaltigen u. s. w. Substanzen gegeben werden. — Ist Bestandtheil der *Tinct. Martis pomata* und *cydoniata.*

*Aepfelsaures Bleioxid.* $\bar{M}$, 2PbO, 6aq (*Pelouze*). Beim Vermischen einer Auflösung von saurem äpfelsaurem Ammoniak oder saurem äpfelsaurem Kalk mit essigsaurem Bleioxid entsteht ein Ammoniak- oder Kalkhaltiger Niederschlag, blendend weifs, von käsiger Beschaffenheit. Beim längeren Stehen in der, überschüssiges essigsaures Bleioxid enthaltenden, Flüssigkeit, am besten an einem warmen Orte, verliert er seinen Ammoniak- oder Kalkgehalt und verwandelt sich in glänzendweifse, durchscheinende, concentrisch gruppirte vierseitige Nadeln; diese Kristalle sind neutrales Salz mit 6 Atomen Kristallwasser, was durch erhöhte Temperatur vollständig entfernt werden kann; saures äpfelsaures Bleioxid ist unbekannt. Das äpfelsaure Bleioxid schmilzt in siedendem Wasser zu einer durchscheinenden fadenziehenden Masse, es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser etwas leichter löslich, aus der gesättigten wässerigen Auflösung setzt es sich nach ruhigem Stehen in glänzend weifsen langen Nadeln ab. In Salpetersäure ist es leicht löslich.

Man wendet häufig zur Darstellung des sauren äpfelsauren Ammoniaks das unreine gefärbte kristallinische äpfelsaure Bleioxid an, was man direct durch Fällung von Aepfelsaft oder Vogelbeersaft mit äpfelsaurem Bleioxid erhält.

*Aepfelsaures Zinkoxid.* $\bar{M}$, 2ZnO, 6aq. Das neutrale Salz kristallisirt in sehr glänzenden, harten, durchsichtigen, vierseitigen, geraden abgestumpften Säulen mit zwei Flächen zugeschärft, in kaltem Wasser schwierig, in 10 Th. siedendem löslich, wobei ein weifses Pulver zurückbleibt, was nach *Braconnot* 48,11 p. c. Oxid enthält. Das neutrale Salz verliert bei 100° die Hälfte, bei 120° alles Wasser. Das saure *äpfelsaure Zinkoxid* $\bar{M}, \left.\begin{matrix}ZnO\\aq\end{matrix}\right\} + 3aq$ (*Braconnot*) kristallisirt in Quadratoctaedern und ist im Wasser leichter löslich als das neutrale, beim Schmelzen verliert es 2 At. Wasser.

*Aepfelsaures Kupferoxid. Kohlensaures* Kupferoxid löst sich in wässeriger Aepfelsäure in grofser Menge zu einer schön grünen Flüssigkeit auf, welche, bei 40—50° unter der Luftpumpe abgedampft, dunkelgrüne wohlausgebildete Kristalle liefert; die Mutterlauge, in der sie sich bilden, ist kaum gefärbt, sehr sauer. Die Kristalle lösen sich leicht in

kaltem Wasser; unter der Luftpumpe über Schwefelsäurehydrat werden sie blau unter Wasserverlust. Wird ihre concentrirte Auflösung im Wasser zum Sieden erhitzt, so wird sie dick wie Brei, und es schlägt sich ein grünes, in Wasser und Säure unlösliches Pulver nieder. Wird die wässerige Auflösung mit Weingeist gemischt, so scheidet sich ein bläulich grünes Salz ab, was nach dem Trocknen sich wieder leicht in Wasser löst, beim Kochen verwandelt es sich in das unlösliche Salz, das letztere ist $\bar{M}$, 3CuO, 4aq, das mit Weingeist gefällte $\bar{M}$, 3CuO, 5aq, das aus der wässerigen Auflösung kristallisirte $\bar{M}$, 3CuO, 6aq.

*Aepfelsaures Silberoxid.* $\bar{M}$, 2AgO. Wasserfreier, glänzend weifser, pulveriger Niederschlag, in Aepfelsäure, Salpetersäure und heifsem Wasser löslich.

*Aepfelsaures Antimonoxidkali.* Regelmäfsige Kristalle von unbestimmter Zusammensetzung.

## *Maleinsäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_8 H_4 O_6$ (*Pelouze, J. L.*). Symb.: $\overline{Ma}$.

Formel des Maleinsäurehydrats: $C_8 H_4 O_6 + 2aq$. Symb.: $\overline{Ma} + 2aq$.

Entdeckt von *Pelouze*. Zweibasische Säure, siehe maleinsaures Silberoxid.

Bildung siehe Aepfelsäurehydrat.

*Darstellung.* Das bei rascher Destillation von Aepfelsäurehydrat übergehende saure kristallinische Produkt löst sich gewöhnlich in dem Wasser, was sich in der Vorlage sammelt, auf, und wird daraus durch Verdampfen im Wasserbade rein und kristallisirt erhalten. Wenn die Destillation des Aepfelsäurehydrats über den Punkt hinaus fortgesetzt wird, wo die Masse in der Retorte von gebildeter Fumarsäure fest wird, so erhält man gefärbte brenzliche Produkte.

*Eigenschaften.* Das Maleinsäurehydrat scheidet sich beim Verdampfen seiner concentrirten Auflösung in der Wärme in farblosen durchsichtigen Blättern oder schiefen rhombischen Säulen ab, in gewöhnlicher Temperatur verdampft efflorescirt es an den Gefäfswänden zu blumenkohlähnlichen Vegetationen; es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, die Auflösungen sind sauer, hintennach ekelhaft, etwas metallisch schmeckend. Der Hauptcharakter des Maleinsäurehydrats, wodurch es sich von dem Hydrate der Aconitsäure unterscheidet, mit dem es eine gleiche Zusammensetzung besitzt, ist sein Verhalten gegen die Wärme. Einer raschen Destillation unterworfen zerlegt sich nemlich das Maleinsäurehydrat in Wasser und in eine weifse, bei 57° schmelzende und bei 176° siedende flüchtige Materie, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Maleinsäure besitzt (*Pelouze*); diese Materie wird, über ihren Siedpunkt erhitzt, zersetzt, sie färbt sich braun, liefert brennbare Gasarten und im Rückstande Kohle. Erhält man das Maleinsäurehydrat längere Zeit im Schmelzen, so zeigt es ganz ähnliche Erscheinungen wie das Aepfelsäurehydrat, es verwandelt sich nemlich die flüssige Masse nach und nach in einen festen kristallinischen Brei von reinem Fumarsäurehydrat, von dem man durch Abspülen mit Wasser die unzerlegte Maleinsäure leicht trennen kann. Die Maleinsäure unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der Aepfelsäure durch die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser, welche sie weniger enthält, was ihre Bildung leicht erklärt.

## *Maleinsaure Salze.*

Die maleinsauren Alkalien sind in Wasser sehr löslich, schwierig kristallisirbar. Kalkwasser wird durch Maleinsäurehydrat nicht getrübt, in Barytwasser bringt sie einen weifsen Niederschlag hervor, der sich sehr

bald in kristallinische Blättchen verwandelt, der Niederschlag ist in reinem Wasser löslich. Aus einer Mischung von maleinsaurem Kalk mit Chlorcalciumlösung setzen sich nach mehreren Tagen kristallinische Nadeln ab, die sich sehr schwer in Wasser lösen. Essigsaures Bleioxid wird durch Maleinsäure käseartig getrübt, der weifse Niederschlag ist wasserhaltiges maleinsaures Bleioxid $\overline{Ma}$, 2PbO + 6aq (*Pelouze*), das sich beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit in glänzende glimmerartige Blättchen verwandelt. Sehr concentrirte Auflösungen von beiden zusammengemischt, geben eine durchscheinende gallertartige Masse, die sich nach und nach ebenfalls in kristallinische Blätter verwandelt. Lösliche maleinsaure Alkalien bringen in Silbersalzen einen weifsen, beim trocknen Erhitzen verpuffenden Niederschlag hervor, in der Flüssigkeit verwandelt sich dieser Niederschlag in ein körniges kristallinisches Pulver $\overline{Ma}$, 2AgO. Vermischt man eine mäfsig concentrirte Auflösung von Maleinsäure mit salpetersaurem Silberoxid, so bilden sich sehr bald in der Flüssigkeit weifse, feine, glänzende Nadeln von saurem Salz $\overline{Ma} + \left.\begin{matrix}AgO\\aq\end{matrix}\right\}$ (*J. L.*).

## *Fumarsäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_4\ H_2\ O_3$. Symb.: $\overline{Fu}$.

Formel des Fumarsäurehydrats: $C_4\ H_2\ O_3 + aq$. Symb.: $\overline{Fu}$, aq.

Zuerst beobachtet als Destillationsprodukt der Aepfelsäure von *Lassaigne*, untersucht und analysirt von *Pelouze*. Diese Säure wurde in der *Fumaria officinalis* entdeckt von *Winckler*, ihre Identität mit dem Zersetzungsprodukt der Aepfelsäure wurde von *Demarcay* nachgewiesen; in dem isländischen Moos entdeckt und untersucht von *Schödler*.

*Bildung und Darstellung.* Wie bei dem Aepfelsäurehydrat erwähnt ist, entsteht die Fumarsäure, wenn man das erstere längere Zeit einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Das Aepfelsäurehydrat verwandelt sich nach und nach in ein trocknes Haufwerk von Kristallen von Fumarsäurehydrat, von dem man die anhängende Aepfelsäure durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt.

Es entsteht ebenfalls Fumarsäure, wenn äpfelsaure Salze mit alkalischer Basis einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden.

Aus dem Safte der *Fumaria officinalis*, den man zum Kochen erhitzt und filtrirt, erhält man, durch Fällung mit essigsaurem Bleioxid, fumarsaures Bleioxid, aus dem man durch Zersetzung vermittelst Schwefelwasserstoffsäure die Fumarsäure abscheidet. Digerirt man isländisches Moos mit einer schwachen Kalkmilch mehrere Tage lang, prefst die Flüssigkeit sodann aus und verdampft sie nach dem Filtriren bis auf die Hälfte, macht sie sodann durch Essigsäure sauer und versetzt sie siedend so lange mit basisch essigsaurem Bleioxid, bis der entstehende braunröthliche Niederschlag (welcher den Farbstoff des alkalischen Auszugs enthält) anfängt weifs zu werden, filtrirt die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und läfst sie erkalten, so scheidet sich fumarsaures Bleioxid in weifsen glänzenden, oder bräunlich gefärbten Nadeln ab. Diese Kristalle werden gesammelt, mit heifsem Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoffgas, was man durch die Mischung leitet, zersetzt. Durch Auflösung der gefärbten Kristalle von Fumarsäurehydrat in heifser Salpetersäure und Abkühlung erhält man sie rein und farblos.

Das Fumarsäurehydrat stellt feine, weiche, glimmerartige, weifse Blättchen dar, aus wässerigen Auflösungen kristallisirt es in blumenkohlartigen Verästelungen, es besitzt einen schwach sauren Geschmack, löst sich in 200 Th. kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol, so wie in heifser Salpetersäure, aus letzterer kristallisirt sie ohne Veränderung. In einer Retorte erhitzt schmilzt das Hydrat, ein kleiner Theil sublimirt, der gröfste Theil wird unter Zurücklassung von Kohle

zersetzt; auf einem Platinblech an der Luft erhitzt, verdampft es ohne Rückstand.

### Fumaramid.

Formel $C_4 H_2 O_2 + Ad$ (*Hagen*). Man erhält diesen Körper, wenn man fumarsaures Aethyloxid mit wässerigem Ammoniak in einem verschlossenen Gefäfse bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläfst; nach und nach verschwindet der Fumaräther und an seiner Stelle entsteht Fumaramid. Dieser Körper stellt ein blendend weifses, nicht kristallinisches Pulver dar, was in kaltem Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist, in siedendem Wasser löst es sich bei fortgesetztem Kochen, die Auflösung ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und wird durch Metallsalze nicht gefällt; durch Alkalien und Säuren wird das Fumaramid auf gewöhnliche Weise zersetzt; für sich erhitzt wird es zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und es bleibt ein kohliger Rückstand.

### Fumarsaure Salze.

Die Fumarsäure bildet mit Kali und Natron leichtlösliche kristallisirbare Salze, mit Ammoniak ein in langen, durchsichtigen, schönen prismatischen Säulen kristallisirendes saures Salz, $2Fu, AdH_4O, aq$; ihre Verbindungen mit Kalk, Baryt, Strontian sind schwerlöslich, leicht in regelmäfsigen Kristallen zu erhalten. Das fumarsaure Bleioxid kristallisirt aus Wasser in feinen glänzenden Nadeln, lösliche fumarsaure Alkalien geben mit essigsaurem Bleioxid dicke Niederschläge, welche nach und nach eine kristallinische Beschaffenheit annehmen. Das kristallisirte Bleisalz ist genau wie das entsprechende maleinsaure zusammengesetzt. Das Silbersalz $\overline{Fu}, AgO$ ist weifs, pulverförmig, sehr schwerlöslich, wasserfrei, es verpufft beim Erhitzen.

*Fumarsaures Aethyloxid* erhält man, wenn eine Auflösung von Fumarsäurehydrat in Alkohol mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und bis zur Trockne destillirt wird. Im Anfang geht Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, zuletzt Fumaräther in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit über von schwach aromatischem Geruch, schwerer wie Wasser. (*Hagen.*)

## Säuren von unbekannter Constitution.

In dem Folgenden werden die Säuren beschrieben, deren Zusammensetzung bekannt, von denen es aber ungewifs ist, ob sie zu den ein- oder mehrbasischen Säuren gerechnet werden müssen.

### Chinasäure.

Formel der Säure in dem basischen Bleisalz: $C_7 H_8 O_4$.
Formel der Säure in dem basischen Kupfersalz: $C_7 H_{10} O_5$.
Formel der kristallisirten Säure: $C_7 H_{12} O_6$.

Die Chinasäure wurde 1790 von *Hoffmann* entdeckt und von *Henry & Plisson*, *Baup*, *J. L.* und *Woskresensky* untersucht; der letztere berichtigte ihre Zusammensetzung.

*Darstellung.* 6⅓ Th. kristallisirter reiner chinasaurer Kalk werden mit 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 10 Th. Wasser bei gelinder Wärme einige Stunden digerirt, die über dem gebildeten schwefelsauren Kalk stehende saure Flüssigkeit abfiltrirt und mit Alkohol versetzt, wo sich der gelöst gebliebene Gyps abscheidet. Die klare Flüssigkeit wird gelinde abgedampft und bei Syrupconsistenz sich selbst überlassen, wo die Chinasäure in grofsen voluminösen Kristallen nach und nach anschiefst.

Die erhaltenen Kristalle von Chinasäurehydrat sind Combinationen einer schiefen rhombischen Säule, sie sind farblos, durchsichtig, dem Ansehen nach der Weinsäure sehr ähnlich, sie sind unveränderlich an der Luft, bei 100°, in 2 Theilen Wasser sowie in Alkohol leich tlöslich, von 1,637 spec. Gewicht. Bei der trocknen Destillation von kristallisirter Chinasäure erhielten *Pelletier* und *Caventou* eine flüchtige kristallinische Säure, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in Eisenoxidsalzen einen schön grün gefärbten Niederschlag zu bilden; sie ist nicht näher untersucht.

## *Chinasaure Salze.*

Die Chinasäure weicht in ihren Verbindungsverhältnissen zu Basen von allen übrigen organischen Säuren ab, sie bildet vier Reihen von Salzen, welche von *Woskrescensky* untersucht wurden. In einer ihrer Verbindungen mit Bleioxid sind nemlich 2 Atome Wasser in der kristallisirten Säure vertreten durch 2 Atome Bleioxid, es kann demnach nicht als basisches Salz betrachtet werden. Von diesem Salze ausgehend, wäre die Chinasäure eine zweibasische Säure $C_7\ H_8\ O_4 + 2aq$ und das Bleisalz $C_7\ H_8\ O_4 + 2PbO$.

Das sog. basische chinasaure Kupferoxid würde durch die Formel $C_7\ H_8\ O_4 + \left.\begin{matrix}CuO\\aq\end{matrix}\right\}$ auszudrücken seyn. Die Untersuchung des chinasauren Silberoxids und die des Kalksalzes führt zu andern Verhältnissen. Der bei 120° getrocknete chinasaure Kalk enthält nemlich auf 1 Aeq. Kalk eine Quantität Säure, welche der Formel $C_{14}\ H_{22}\ O_{11}$ entspricht; eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das Silbersalz $C_{14}\ H_{22}\ O_{11} + AgO$. Diese beiden Salze sind in Wasser äufserst löslich und ihre Auflösung reagirt vollkommen neutral. Es ist denkbar, dafs die Chinasäure in dem obenerwähnten Blei- und Kupfersalz eine Veränderung erlitten hat, dafs sie bei ihrer Verbindung mit einer gröfseren Proportion Basis als wie der Quantität im Silbersalze entspricht, die nemliche Modifikation erleidet wie die Meta- oder Pyrophosphorsäure, wenn diese mit überschüssigen Basen der Glühhitze ausgesetzt werden.

Alle chinasauren Salze sind, bis auf das sog. basische Bleisalz, in Wasser löslich, durch Alkohol werden sie aus der wässerigen Auflösung gefällt, sie hinterlassen beim Glühen eine voluminöse Kohle. Vergleicht man die Zusammensetzung der Chinasäure in dem Bleisalz mit der der getrockneten Gallussäure, so ergiebt sich insoferne eine Aehnlichkeit, als sie eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten. Die Gallussäure ist nemlich $C_7\ H_6\ O_5$, kann mithin als Chinasäure betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Sauerstoff. Die Chinasäure findet sich nach *Berzelius*, wie die Gallussäure, in der Rinde und dem Splint vieler Bäume.

*Chinasaurer Kalk.* Dieses Salz ist fertig gebildet in allen Chinarinden enthalten und macht den Hauptbestandtheil des kaltbereiteten Chinaextracts aus. Man gewinnt es als Nebenprodukt bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins; wenn der salzsaure oder schwefelsaure Auszug der Chinarinde mit überschüssiger Kalkmilch gefällt worden ist, bleibt der chinasaure Kalk in Auflösung. Wird diese Flüssigkeit bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft und der Ruhe überlassen, so kristallisirt der chinasaure Kalk heraus; durch Zusatz von Alkohol, in welchem der chinasaure Kalk unlöslich ist, entfernt man das Chlorcalcium und die in Alkohol löslichen Farbstoffe. Der rückbleibende chinasaure Kalk wird durch Behandlung mit Knochenkohle und durch fortgesetzte Kristallisationen rein erhalten. Der chinasaure Kalk ist blendend weifs, von Seidenglanz, in kleinen durchsichtigen, rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Blättchen kristallisirt, welche zu Krusten zusammenhängen; er löst sich in 9 Th. kaltem Wasser, leichter in heifsem. Im kristallirten Zu-

stande ist er nach der Formel $C_{14}$ $H_{22}$ $O_{11}$, CaO, 10aq (29,5 p. c.) zusammengesetzt.

*Chinasaurer Baryt*, kristallisirt in sechsseitigen kurzen Prismen, an der Luft verwitternd, er enthält 17,42 p. c. Kristallwasser (6 At.).

*Chinasaures Bleioxid.* Chinasäure mit Bleioxid gesättigt, giebt eine neutrale Flüssigkeit, welche, zur Syrupdicke abgedampft, zu kleinen zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln erstarrt; durch Zusatz von Ammoniak zu seiner siedenden Auflösung entsteht ein weifser häufiger, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, welcher an der Luft Kohlensäure anzieht; dieses Salz enthält Wasser, was es bei 200° vollständig verliert, ohne bei dieser Temperatur seine Farbe zu wechseln. Das getrocknete Salz gab in der Analyse 73,36 Bleioxid, 13,8 bis 15,12 Kohlenstoff und 1,25 bis 1,48 Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_7$ $H_8$ $O_4$, 2PbO. (*Woskrescensky.*)

*Chinasaures Kupferoxid.* Die mit kohlensaurem Kupferoxid gesättigte, etwas saure Lösung von Chinasäure giebt beim Abdampfen hellblaue Nadeln, die 16,081 Kristallwasser enthalten und an der Luft verwittern; es ist schwierig, hierbei die Bildung von basischem Salz zu vermeiden. Dieses Salz bereitet man am besten aus chinasaurem Baryt, den man durch schwefelsaures Kupferoxid zersetzt. Setzt man zu der Auflösung des neutralen Kupfersalzes etwas Barytwasser, ohne aber dafs ein Niederschlag entsteht, und dampft in gelinder Wärme ab, so schlägt sich ein körnig kristallinisches, seladongrünes Pulver nieder, welches in trockner Luft 2 Atome, bei 150° getrocknet 4 Atome, bei 155° noch 1 Atom, im Ganzen 5 Atome Wasser bei dieser Temperatur verliert. Das kristallisirte Salz ist $C_{14}$ $H_{20}$ $O_{10}$, 2CuO + 5aq.; das kristallisirte hinterläfst 26,4 p. c. Kupferoxid, das bei 155° getrocknete 31,1 p. c. (*Woskrescensky.*)

*Chinasaures Silberoxid.* Durch Sättigen einer Auflösung von Chinasäure mit kohlensaurem Silberoxid bei sehr gelinder Wärme erhält man eine neutrale Auflösung, die unter der Luftpumpe zu weifsen, warzenförmigen Kristallen anschiefst; sie enthalten 38,8 p. c. Silberoxid, und ihre Formel ist $C_{14}$ $H_{22}$ $O_{11}$, AgO (*Woskrescensky*). Bringt man eine Auflösung von Chinasäure oder von einem ihrer löslichen Salze mit salpetersaurem Silberoxid zusammen, so wird sie Mischung durch Abscheidung von metallischem Silber schwarz.

## *Zersetzungsprodukte der Chinasäure.*

### *Chinoyl.*

Wenn ein chinasaures Salz bei gelinder Hitze verbrannt wird, so bekommt man mit den Wasserdämpfen einen Anflug von goldgelben sublimirbaren Nadeln. Dieser Körper wird bequemer und in gröfserer Menge erhalten, wenn kristallisirte Chinasäure mit vier Theilen Braunstein und einem Theil, mit seinem gleichen Gewichte Wasser verdünnten, Schwefelsäurehydrat in einer Retorte gelinde erwärmt wird. Die Mischung bläht sich stark und heftig auf, es entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu feinen goldglänzenden Nadeln, mit einer sauren ameisensäurehaltigen Flüssigkeit, verdichten. Durch Pressen zwischen Papier und Sublimation wird diese merkwürdige Substanz rein erhalten; sie ist von *Woskrescensky* entdeckt und mit *Chinoyl* bezeichnet worden.

Das Chinoyl ist goldgelb, glänzend, schwerer wie Wasser, ohne Zersetzung sublimirbar in feinen Nadeln, es schmilzt bei 100° und verflüchtigt sich in durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Dämpfen; in kaltem Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; mit wässerigen Alkalien in Berührung löst es sich zu einer schwarz-

braunen Flüssigkeit, wobei es vollständig zersetzt wird; diese alkalischen Auflösungen hinterlassen nach dem Verdampfen eine schwarze Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst, mit Säuren und Metallsalzen versetzt, braune Niederschläge giebt.

Das Chinoyl wird durch Schwefelsäurehydrat verkohlt, mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in braune unlösliche Flocken. Salpetersäure und Salzsäure lösen es mit gelber Farbe; in Blei-, Silber- und Kupfersalzen verursacht seine wässerige Lösung keinen Niederschlag, basisch essigsaures Bleioxid gerinnt damit zu einer gelatinösen blaſsgelben Masse. Mit trocknem Chlorgase erwärmt, vereinigt es sich damit zu einer blaſsgelben flüchtigen kristallinischen Verbindung, welche, mit Ammoniakgas in Berührung, eine smaragdgrüne Farbe annimmt.

## *Buttersäuren.*

In der Butter der Kuh und Ziege sind drei flüchtige Säuren enthalten, verschieden in ihrer Zusammensetzung und durch die Salze, welche sie bilden; sie sind von *Chevreul* entdeckt und mit *Buttersäure, Caprinsäure* und *Capronsäure* bezeichnet worden. Zu ihrer Darstellung wendet man ihre Barytsalze an, welche gleichzeitig gewonnen und durch folgendes Verfahren von einander geschieden werden.

Man verseift Butter mit verdünnter Kalilauge und setzt dem klaren Seifenleim, mit heiſsem Wasser verdünnt, so lange im Ueberschuſs eine Auflösung von Weinsäure zu, bis die fetten, in der Flüssigkeit unlöslichen Säuren abgeschieden sind. Buttersäure, Caprin- und Capronsäure bleiben in diesem Fall in der wässerigen Flüssigkeit in Auflösung. Die abgeschiedenen fetten Säuren werden in der Wärme mit Wasser abgewaschen, das Waschwasser und die ebenerwähnte weinsäurehaltige Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, und so lange destillirt, als die Wasserdämpfe noch Geruch zeigen. Das Destillat enthält Buttersäure, Caprin- und Capronsäure gelöst, es wird mit Barythydrat gesättigt und zur Kristallisation abgedampft, man läſst die concentrirte Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erkalten, und trennt die sich bildenden Kristalle von der Mutterlauge. Die Kristalle der ersten Kristallisation bestehen aus caprinsaurem, die der letzten aus buttersaurem Baryt. Ein Theil buttersaurer Baryt bedarf $2^3/_4$, ein Theil capronsaurer Baryt $12^1/_2$, und ein Theil caprinsaurer Baryt 200 Theile Wasser zu seiner Auflösung. Wenn man mithin ein Gemenge von capronsaurem und buttersaurem Baryt mit $2^3/_4$ Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergieſst, so löst sich nur eine Spur capronsaurer Baryt auf, den man durch fortgesetzte Behandlung auf diese Weise zuletzt rein erhält.

Das Buttersäurehydrat löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Capron- und Caprinsäurehydrat sind hingegen in Wasser schwerlöslich und scheiden sich bei Zersetzung ihrer Salze durch Säuren ölartig auf der Oberfläche ab. Man kann demnach das Buttersäurehydrat leicht darstellen, wenn ihr Barytsalz in 6 Theilen Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht versetzt wird, daſs noch ein kleiner Theil des Barytsalzes unzersetzt bleibt, den man zusetzen muſs, wenn die Säure vorwaltet. Man erhält auf diese Weise eine etwas barythaltige Auflösung von Buttersäure in Wasser, aus welcher man reines wasserhaltiges Buttersäurehydrat durch Rectification erhält; waren dem Barytsalz Spuren von Caprin- oder Capronsäure beigemengt, so bleiben diese in der Retorte an Baryt gebunden zurück, sie sind beide weniger flüchtig als die Buttersäure. Das Buttersäurehydrat wird aus seiner wässerigen Auflösung durch Sättigung derselben vermittelst Chlorcalcium in der Form einer Oelschicht abgeschieden. Man kann die partielle Zersetzung durch Schwefelsäure bei einem buttersäurehaltigen capronsauren Baryt benutzen, um im Rückstande der Destillation reinen capronsauren Baryt zu gewinnen.

Zur Darstellung des Caprin- und Capronsäurehydrats werden ihre trocknen Salze in einem hohen Glascylinder mit etwas mehr als ihrem

halben Gewicht verdünnter Schwefelsäure (aus gleichen Theilen Wasser und Säure) übergossen, und an einem mäfsig warmen Orte stehen gelassen, wo sich die Hydrate dieser Säuren in Gestalt eines Oels auf der Oberfläche der Flüssigkeit ablagern, welches abgenommen wird; man wiederholt den Zusatz von Schwefelsäure zu dem Rückstande so lange, als man noch eine Scheidung von Oeltropfen bemerkt. Durch Berührung mit groben Stücken geschmolzenen Chlorcalciums entzieht man diesen Hydraten das beigemengte Wasser.

## *Buttersäure.*

Formel der wasserfreien Buttersäure: $C_8 H_{11} O_3$ (?) (*Chevreul*).

Formel des Buttersäurehydrats: $C_8 H_{11} O_3 + aq$ (?) (*Chevreul*).

Durch die Analyse fand *Chevreul* 62,82 Kohlenstoff, 7,01 Wasserstoff und 30,17 Sauerstoff.

*Eigenschaften des Buttersäurehydrats:* Wasserklare, ölartige Flüssigkeit von saurem Geruch nach ranziger Butter und beifsend saurem ätherartigem Geschmack; auf der Zunge verursacht sie einen weifsen Fleck. Ihr spec. Gewicht ist bei 25° = 0,9765; sie wird bei —9° nicht fest, macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck, verdunstet leicht an freier Luft, siedet oberhalb 100°; absorbirt, an der Luft aufbewahrt, Sauerstoffgas und verharzt zum Theil; sie ist entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, läfst sich in jedem Verhältnifs mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mischen; starke Mineralsäuren scheiden das Hydrat aus seiner wässerigen Auflösung zum Theil ab, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt zersetzt sich eine Portion davon.

### *Buttersaure Salze.*

Alle buttersauren Salze besitzen einen schwachen Geruch nach Buttersäure. *Buttersaures Kali, Natron* und *Ammoniak* sind in Wasser sehr löslich, schwierig kristallisirbar. *Buttersaures Aethyloxid* wird nach *Simon* durch Destillation von Buttersäurehydrat, Alkohol und Zusatz von etwas Schwefelsäure erhalten. Das von *Simon* dargestellte buttersaure Aethyloxid ist farblos, ölartig, von durchdringendem ätherartigem Geruch nach altem Käse, (eine Portion desselben, welche *Simon* zum Behufe einer Analyse mittheilte, gab über 67 p. c. Kohlenstoff, anstatt 63,6 p. c., was es der Rechnung nach geben sollte); es wird häufig angewendet, um dem gewöhnlichen Kartoffel- und Getreidebranntwein einen Rumgeschmack zu ertheilen.

*Buttersaures Glyceryloxid* siehe *Butter*.

*Buttersaurer Baryt.* Lange, abgeplattete, biegsame, durchscheinende Prismen von Wachsglanz, unveränderlich in der Leere, schmeckt alkalisch, nach frischer Butter, löslich in 2,77 Wasser bei 10°. Ein Stückchen Salz auf Wasser geworfen, bewegt sich wie Kampher auf der Oberfläche des Wassers, bis zur vollendeten Auflösung. Die Auflösung reagirt schwach alkalisch, wird durch die Kohlensäure der Luft theilweise zersetzt, verliert Buttersäure beim Sieden mit Alkohol, zersetzt sich bei der trocknen Destillation; unter Rücklassung von wenig Kohle destillirt hierbei eine gelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit; das trockne Salz enthält 49,375 Baryt (*Chevreul*).

*Buttersaurer Kalk,* kristallisirbar in feinen Nadeln, löslich in 5,69 Wasser, in heifsem bei weitem schwieriger, so dafs eine kalt gesättigte Auflösung beim Sieden zu einem Brei gerinnt. 2 Theile buttersaurer Kalk und 3 Th. buttersaurer Baryt, zusammen in Wasser gelöst, geben, an der

Luft verdampft, octaedrische Kristalle, welche diese beiden Basen enthalten; (zweibasische Säure?).

Mit *Bleioxid* bildet die Buttersäure ein neutrales leichtlösliches und ein basisches schwerlösliches Salz mit 3 At. Bleioxid. Das *buttersaure Kupferoxid* zerlegt sich beim Sieden der wässerigen Auflösung unter Bildung eines blauen, bald braun werdenden Niederschlags.

Nach einer Angabe in *Löwig's* Chemie der organischen Verbindungen I. Bd. S. 115 ist die Formel der Buttersäure in dem trocknen Barytsalz $C_7\ H_{12}\ O_3$. Durch Destillation desselben erhält man *Butyron*, zusammengesetzt nach der Formel $C_6\ H_{12}\ O$. (*Kraus.*) (?)

## *Capronsäure (Acide caproique).*

Das Capronsäurehydrat stellt eine wasserklare ölartige Flüssigkeit dar, riecht sauer, nach Schweifs, schmeckt beifsend, hintennach süfslich nach Aepfeln, ein Tropfen davon auf die Zunge gebracht hinterläfst einen weifsen Fleck; spec. Gewicht bei 26° = 0,922, wird bei — 9° nicht fest, verdampft an der Luft, von höherem Siedpunkt als Wasser. Für sich destillirt wird sie zersetzt, sie löst sich in 96 Wasser von 7°. Mit Alkohol, Aether, Oelen mischbar, sowie in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, wiewohl in geringer Menge löslich; entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend. Durch die Analyse derselben erhielt *Chevreul* 68,33 Kohlenstoff, 9,00 Wasserstoff, 22,67 Sauerstoff für die Zusammensetzung derselben im Bleisalz, was der Formel $C_{12}\ H_{18}\ O_3$ entspricht; das Hydrat enthält 1 At. Wasser.

### *Capronsaure Salze.*

Die capronsauren Salze besitzen den Geruch der Säure, sie werden durch trockne Destillation unter Rücklassung von Kohle zersetzt; das *Kali-, Natron-, Ammoniak-, Strontian-* und *Barytsalz* sind in Wasser löslich.

*Capronsaurer Baryt.* Dieses Salz kristallisirt in sechsseitigen Blättchen von Perlmutterglanz im feuchten Zustande, beim Liegen an der Luft werden sie unter Wasserverlust undurchsichtig und talkartig; das Salz schmilzt und zersetzt sich unter Schwärzung in der Hitze, 100 Th. Wasser von 10,5° lösen 8,02 capronsauren Baryt.

## *Caprinsäure.*

Formel der Säure in dem Bleisalz: $C_{18}\ H_{28}\ O_3$ (*Chevreul*).

Das Caprinsäurehydrat ist bei 18° in seinen Eigenschaften den vorherbeschriebenen ähnlich; ihr spec. Gewicht ist bei dieser Temperatur 0,9103; bei 11,5° geschüttelt gerinnt sie zu einer Masse von feinen Nadeln, welche bei 16,5° ihren Zustand behaupten und bei 18° vollkommen flüssig werden; sie riecht wie die Capronsäure, mit einem Beigeruch nach Ziegenböcken; sie löst sich in 6 Th. Wasser von 20°, in Alkohol in allen Verhältnissen. 100 Theile an Bleioxid gebundene Caprinsäure geben 74 Kohlenstoff, 9,75 Wasserstoff und 16,25 Sauerstoff (*Chevreul*).

*Caprinsaurer Baryt* kristallisirt aus kaltgesättigten Auflösungen an der Luft in hanfkörnergrofsen rundlichen Kristallen, aus gesättigt heifsen Auflösungen in feinen glänzenden, sehr leichten Schuppen, von Fettglanz, welche in der Leere ihren Glanz behalten; die Kristalle besitzen einen schwachen Geruch nach Caprinsäure; schmeckt schwach alkalisch, bitter, nach Caprinsäure; löst sich in 200 Th. Wasser von 20°, die Auflösung reagirt alkalisch und wird an der Luft durch Bildung von kohlensaurem Baryt trübe, in verschlossenen Gefäfsen zersetzt sie sich, es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder und die rückständige Flüssigkeit riecht genau wie Roqueforter Käse; das Salz enthält 36,08 Baryt (*Chevreul*).

## *Hircinsäure.*

Zusammensetzung unbekannt. Entdeckt von *Chevreul* in dem Bockstalg.

Man verfährt zur Darstellung der Hircinsäure genau, wie bei der vorhergehenden Bereitung der Buttersäuren angegeben ist. Das wässerige Destillat der nach Zersetzung der Bockstalgseife erhaltenen sauren Flüssigkeit wird mit Baryt gesättigt, die Auflösung abgedampft und das trockne Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wo sich Hircinsäurehydrat in Gestalt eines Oels abscheidet. Dieses Hydrat ist noch bei 0° flüssig, leichter als Wasser, von saurem Bocksgeruch, wenig löslich in Wasser, bildet mit Baryt und Kali lösliche Salze.

## *Phocensäure.*

*Synonyme: Delphinsäure.*

Formel der Säure im Bleisalz: $C_{10}$ $H_{14}$ $O_3$ (*Chevreul*).

Formel des Delphinsäurehydrats: $C_{10}$ $H_{14}$ $O_3$ + aq.

Entdeckt von *Chevreul* in dem Fischthran und den Beeren von *Viburnum Opulus.*

Zur Darstellung der Phocensäure wird die Fischthranseife mit einem Ueberschufs von Weinsäure zersetzt und die wässerige, hierbei erhaltene Flüssigkeit, nachdem sie von den abgeschiedenen fetten Säuren getrennt ist, der Destillation unterworfen; aus dem Destillate stellt man sich durch Sättigung mit Barytwasser phocensauren Baryt dar, aus dem sich durch Behandlung mit verdünnter Phosphorsäure oder Schwefelsäure Phocensäurehydrat abscheidet. Durch Rectifikation im Wasserbade erhält man es rein, wiewohl wasserhaltig. Durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium wird es vom Wasser befreit.

Das reine Delphinsäurehydrat ist farblos, dünnflüssig, ölartig, von stark saurem Geruch nach Thran und ranziger Butter (keinen Käsgeruch), und brennend saurem, ätherartigem Geschmack, es bringt auf der Zunge einen weifsen Fleck hervor, wird bei —9° nicht fest, von 0,932 spec. Gewicht bei 28°, sein Siedpunkt liegt über 100°, es brennt wie ein flüchtiges Oel. Wird bei längerer Berührung mit der Luft verändert, ebenso bei Destillation in lufthaltigen Gefäfsen; es löst sich in 18 Th. Wasser von 30° und wird durch concentrirte Phosphorsäure und Chlorcalcium daraus wieder abgeschieden. Die wässerige Auflösung zersetzt sich bei Luftzutritt und nimmt den Geruch von eingeschmiertem Leder an; es löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, wenig in starker Salpetersäure, in beiden, dem Anschein nach, ohne Veränderung.

## *Phocensaure Salze.*

Metallisches Eisen löst sich bei Luftzutritt in wässeriger Phocensäure mit brauner Farbe. Das *Barytsalz* kristallisirt in regelmäfsigen, oft zollgrofsen, durchsichtigen, farblosen, fettglänzenden, leicht zerreiblichen, zwischen den Zähnen knirschenden Kristallen, von schwachem, der Säure ähnlichem Geruch und stechend erwärmendem, alkalinischem, süfslichem Geschmack nach Phocensäure; es löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser bei 20°, leichter in heifsem; verliert im leeren Raume über Schwefelsäure 2,41 p. c. Wasser und damit seine Durchsichtigkeit, in diesem Zustande enthält es 44 p. c. Baryt. Der trocknen Destillation unterworfen erhält man unter Schwärzung ein gelbes, in Kalilauge unlösliches, stark riechendes flüchtiges Liquidum, sodann kohlensaures Gas und Kohlenwasserstoff.

Phocensaures *Kali*, *Natron*, *Strontian*, *Kalk* und *Bleioxid* besitzen eine dem Barytsalz ähnliche Zusammensetzung. Das Natronsalz ist zerfliefslich; die Phocensäure bildet mit Bleioxid ein basisches Salz mit 3 At. Basis.

Die Analyse des neutralen Bleisalzes lieferte *Chevreul* für die Zusammensetzung der an Bleioxid gebundenen Säure 65 Kohlenstoff, 8,25 Wasserstoff und 26,75 Sauerstoff.

## *Sabadillsäure.*

Von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt.

Der Same von *Veratrum Sabadilla* giebt, in der Wärme mit Aether behandelt, an diesen ein fettes Oel ab, was nach der Verdampfung des Aethers zurückbleibt. Wird dieses Oel mit kaustischem Kali verseift, die Seife mit Weinsäure zersetzt, und die wässerige Flüssigkeit, von deren Oberfläche man die abgeschiedenen fetten Säuren entfernt, der Destillation unterworfen, so erhält man in der Vorlage eine Auflösung von Sabadillsäure in Wasser, welche, mit Barytwasser gesättigt und zur Trockne verdampft, sabadillsauren Baryt hinterläfst. Wird dieses Salz mit syrupdicker Phosphorsäure destillirt, so sublimirt die Sabadillsäure in weifsen, perlmutterglänzenden, bei 20° schmelzbaren Nadeln; sie besitzen den Geruch der Buttersäure und lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt.

## *Crotonsäure.*

*Syn.: Jatrophasäure. Acide jatrophique.* Entdeckt von *Pelletier* und *Caventou.*

Das in dem Samen von *Croton tiglium* enthaltene fette Oel giebt, ganz auf die nemliche Weise wie das Oel des Sabadillsamens behandelt, eine feste, äufserst flüchtige Säure von durchdringendem ekelhaftem, Nase und Augen heftig reizendem Geruch; sie röthet Lackmus, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äufsert giftige Wirkungen. Das Crotonöl enthält freie Crotonsäure.

Man kann zur Darstellung dieser Säure nach *Buchner* und *v. Valta* die zerstofsenen Samen geradezu mit Kali verseifen, und aus dieser Flüssigkeit, nach Zusatz von Schwefelsäure in schwachem Ueberschufs und Destillation, wässerige Crotonsäure erhalten.

Die crotonsauren Salze sind geruchlos; das Barytsalz kristallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Crotonsaures Kali kristallisirt in rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Prismen; es ist in Alkohol schwerlöslich. Crotonsaure Magnesia ist in Wasser sehr schwerlöslich, körnig, kristallinisch. Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden von den löslichen crotonsauren Alkalien gefällt.

## *Camphorsäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}\,H_{14}\,O_5$. Symb.: Ca (*Malaguti, Laurent, Walter*).

Formel des Camphorsäurehydrats: $C_{10}\,H_{14}\,O_5 + aq$. Symb.: $\overline{Ca}$, aq.

Entdeckt von *Kosegarten.* Die wasserfreie Säure wurde zuerst dargestellt und untersucht von *Malaguti* und *Laurent.* Die Camphorsäure entsteht durch Behandlung des Camphors mit Salpetersäure.

*Darstellung.* Uebergiefst man in einer Retorte Camphor mit seinem zehnfachen Gewicht concentrirter Salpetersäure, so schmilzt er beim Erwärmen zu einer dunkelgelben ölartigen Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Digestion, unter häufiger Erneuerung der Säure, nach und nach völlig verschwindet. Die Salpetersäure hinterläfst alsdann beim Abdampfen oder Abkühlen kristallisirte Camphorsäure, die man mit Wasser zum Sieden bringt und nach und nach so viel kohlensaures Kali zusetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbraust. Es scheidet sich hierbei meistens eine

Portion nicht oxidirten Camphors ab, den man von derselben trennt; man concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen, vermischt sie mit überschüssiger Salpetersäure und läfst erkalten, wo Camphorsäure auskristallisirt. Man wäscht die Kristalle mit Wasser ab und reinigt sie völlig durch wiederholte Kristallisationen.

*Eigenschaften des Camphorsäurehydrats.* Das Camphorsäurehydrat kristallisirt aus Wasser in kleinen, feinblättrigen, durchsichtigen, farblosen Blättchen oder vereinigten Nadeln, von saurem, hintennach bitterm Geschmack; es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem leichter löslich. In Alkohol und Aether ist es sehr löslich, sowie in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt beim Erhitzen bei 170° C., ohne Verlust zu erleiden. Bei trockner Destillation wird es zersetzt in Wasser und eine kristallinische Substanz, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Camphorsäure besitzt; es bleibt hierbei ein schwacher Rückstand von Kohle. Das Camphorsäurehydrat löst sich in concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure ohne Veränderung.

## *Camphorsaure Salze.*

Die in Wasser löslichen camphorsauren Salze geben bei Zusatz von Säuren, im concentrirten Zustande, einen weifsen kristallinischen Niederschlag von Camphorsäurehydrat. *Camphorsaures Kali* und *Natron* sind äufserst löslich, schwierig kristallisirbar. *Camphorsaurer Baryt, Strontian, Bittererde, Manganoxidul* sind leicht löslich, kristallisirbar. Die meisten übrigen Metallsalze geben mit camphorsauren Alkalien schwerlösliche Niederschläge.

*Camphorsaures Ammoniak.* $\overline{Ca}$, $AdH_4O$ (*Malaguti*). Man erhält dieses Salz durch gelindes Erwärmen von Camphorsäurehydrat in trocknem Ammoniakgas; es ist leichtlöslich in Wasser, geschmack- und geruchlos, die wässerige Auflösung reagirt schwach sauer.

Sättigt man eine kochende Auflösung von Camphorsäurehydrat mit doppelt kohlensaurem Ammoniak und dampft gelinde ab, so erhält man kleine, sehr weifse, in kaltem Wasser leichtlösliche Prismen, von saurer Reaction und Geschmack; es ist nach der Formel $3\overline{Ca}, \left.\begin{matrix}2AdH_4O\\aq\end{matrix}\right\} + 9aq$ zusammengesetzt und verliert in einem trocknen Luftstrom bei 100° 9 Atome = 19 p. c. Wasser. (*Malaguti.*)

*Camphorsaures Aethyloxid, saures.* $2\overline{Ca}, \left.\begin{matrix}AeO\\aq\end{matrix}\right\}$ (*Malaguti*). Zur Darstellung des sauren camphorsauren Aethyloxids werden 10 Theile Camphorsäurehydrat, 20 Theile Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis die Hälfte der Masse überdestillirt ist, man giefst alsdann Wasser auf den Rückstand in der Retorte, wo sich die Verbindung in Gestalt einer ölartigen syrupdicken Flüssigkeit niederschlägt; sie kann durch Auflösung in einer schwachen Kalilauge, in der sie löslich ist, und Zusatz von Salzsäure, wodurch sie gefällt wird, Waschen mit Wasser und Stehenlassen in der Leere über Schwefelsäurehydrat rein erhalten werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das saure camphorsaure Aethyloxid durchscheinend, farblos, von Syrupconsistenz; sein spec. Gewicht ist 1,095 bei 20,5°; es besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch und bittern unangenehmen, nicht sauren Geschmack; es röthet nach längerer Zeit Lackmus, ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Durch Kochen mit Wasser wird es in Camphorsäurehydrat und Camphoräther zersetzt. Es verliert bei 130° nichts an seinem Gewichte, geräth bei 196° ins Sieden, wobei es bei immer steigender Temperatur unter Schwärzung zersetzt wird. Es destilliren Alkohol und brennbare Gase und ein flüchtiger weifser kristallinischer Körper von der Consistenz der Spiesglanzbutter über, welcher, in siedendem Alkohol gelöst, beim Er-

kalten Kristalle von sog. wasserfreier Camphorsäure giebt, wärend eine Mutterlauge bleibt, die neutrales camphorsaures Aethyloxid enthält.

Das saure camphorsaure Aethyloxid bildet mit Alkalien und Metalloxiden eine Reihe Doppelverbindungen, in denen das Atom Wasser, was sie enthalten, durch ein Aequivalent Metalloxid ersetzt wird. Die Salze mil alkalischer Basis sind löslich, die übrigen können in Gestalt von schwerlöslichen Niederschlägen erhalten werden.

*Camphorsaures Aethyloxid-Kupferoxid*, was man durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxid mittelst camphorsaurem Aethyloxid-Ammoniak erhält, ist ein anderthalb basisches Salz mit 4 At. Wasser (?).

*Camphorsaures Aethyloxid-Silberoxid*, $2\overline{Ca}, \left.\begin{matrix} AeO \\ AgO \end{matrix}\right\}$ (*Malaguti*), ist wasserfrei; es stellt einen weifsen, gallertartigen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag dar.

*Camphorsaures Aethyloxid, neutrales.* $\overline{Ca}$, AeO (*Malaguti*). Das in heifsem Alkohol gelöste Destillat des sauren camphorsauren Aethyloxids setzt beim Erkalten, wie oben erwähnt, Kristalle von wasserfreier Camphorsäure ab; werden die alkoholhaltigen Mutterlaugen weiter verdampft, und, wenn sie keine Kristalle mehr geben, mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein schwerer ölartiger Körper nieder; diefs ist neutrales camphorsaures Aethyloxid. Zu seiner völligen Reinigung von anhängender Säure mufs es mit einer schwachen Kalilauge gekocht, mit Wasser gewaschen, durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknet und einer Rectifikation unterworfen werden.

Reines camphorsaures Aethyloxid ist flüssig, ölartig, von etwas dunkler Farbe und höchst unangenehmem bitterm Geschmack, sein Geruch ist eigenthümlich, in Dampfgestalt unerträglich eckelhaft; sein spec. Gewicht bei 16° ist 1,029; es siedet bei 285—287°, wobei ein kleiner Theil zersetzt wird; es ist schwer entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend; leichtlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Brom, Iod und Ammoniakgas, die sich im Camphoräther reichlich lösen, scheinen keine zersetzende Wirkung auszuüben. Mit Chlor behandelt, entsteht Chlorcamphoräther, $C_{10} H_{14} O_5 + C_4 H_6 Cl_4 O$ (*Malaguti*).

*Camphorsaures Silberoxyd.* $\overline{Ca}$, AgO (*Malaguti*). Weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

### *Wasserfreie Camphorsäure.*

Formel der kristallisirten Säure: $C_{10} H_{14} O_3$ (*Malaguti, Laurent*).

Was die Constitution der sog. wasserfreien Camphorsäure betrifft, so fehlen alle Untersuchungen darüber. Die Existenz von wasserfreien organischen Säuren ist höchst unwahrscheinlich, und ihre Annahme offenbar daraus entsprungen, dafs man die wahre Constitution ihrer Hydrate nicht kennt. Aus dem Verhalten des Brechweinsteins und der Existenz des von *Fehling* entdeckten bernsteinsauren Bleioxids geht offenbar hervor, dafs die als wasserfrei betrachtete Weinsäure und Bernsteinsäure noch eine gewisse Quantität durch Basen ersetzbares Wasser enthalten. Auf ähnliche Weise mag es sich mit der sog. wasserfreien Camphorsäure verhalten. Alle diese sog. wasserfreien Säuren stehen zu ihren Hydraten offenbar in einem ähnlichen Verhältnifs wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure; es geht wenigstens aus der Untersuchung von *Malaguti* hervor, dafs die sog. wasserfreie Camphorsäure mit Basen Salze mit andern Eigenschaften bildet.

*Darstellung.* Man erhält reine wasserfreie Camphorsäure, wenn das feste butterartige Destillat des Camphorsäurehydrats oder des sauren

camphorsauren Aethyloxids mit kaltem Alkohol abgewaschen, der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen wird.

*Eigenschaften.* Die wasserfreie Camphorsäure bildet farblose, glänzende, lange, platte, prismatische Kristalle mit rhombischer Basis, von 1,194 spec. Gew. bei 20,5°; sie ist nicht sauer, geschmacklos, verursacht beim Verschlucken ein Kratzen im Schlunde wie Benzoesäure; in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in heifsem löslich; die siedend gesättigte wässerige Auflösung setzt den Ueberschufs in kleinen weifsen wasserfreien Kristallen beim Erkalten wieder ab. Mit Wasser zwei Stunden lang gekocht, wird sie nicht in Hydrat verwandelt (*Malaguti*); setzt man das Kochen mehrere Stunden lang fort, so löst sie sich zuletzt auf und verwandelt sich in Camphorsäurehydrat (*Laurent*). In kaltem Alkohol ist sie leichter wie in Wasser, in siedendem in groſser Menge löslich. Sie schmilzt bei 217°, sublimirt aber schon bei 130° in schönen weifsen Nadeln ohne Rückstand. Beim Pulvern werden die Kristalle sehr elektrisch. In einen Strom Ammoniakgas destillirt, giebt sie eine nicht weiter untersuchte gelbliche Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Masse erstarrt, welche um so mehr einer Untersuchung werth ist, da sie, mit Kali gekocht, kein Ammoniak entwickelt. Dasselbe gilt von ihrer (nicht untersuchten) Verbindung mit Aethyloxid.

## *Verbindungen der sogenannten wasserfreien Camphorsäure mit Basen.*

Die Salze der wasserfreien Camphorsäure unterscheiden sich von denen des Camphorsäurehydrats in ihrer Form und in vielen ihrer Eigenschaften. Eine weingeistige Auflösung von wasserfreier Camphorsäure fällt z. B. nicht das essigsaure Bleioxid, so wie dies von dem Hydrate geschieht; Kupfer-, Blei- und Silbersalze werden von dem Ammoniaksalz der wasserfreien Säure ebenfalls nicht gefällt.

Das *Ammoniaksalz der wasserfreien Säure* erhält man bei der Auflösung der letzteren in kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak bei gelindem Abdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse erstarrt; ihre Zusammensetzung wird genau durch die Formel $C_{10}H_{14}O_3 + AdH_4O = C_{10}H_{22}O_4N_2$ ausgedrückt (*Malaguti*). Diese Verbindung ist schmelzbar bei 100°, leichtlöslich in Wasser; bei Zusatz von Mineralsäuren wird kein Camphorsäurehydrat daraus gefällt, sondern eine terpentinähnliche saure Masse, welche bald erhärtet und sich leicht in Alkohol löst.

Das Kalisalz der wasserfreien Säure besitzt alle chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen camphorsauren Kali's, allein es kristallisirt in breiten perlmutterartigen Flittern, während das letztere in feinen zarten, zu Gruppen vereinigten Nadeln anschiefst. Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Kupferoxid, welche man durch Fällung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxid erhält, ist nach der Formel $C_{10}H_{14}O_3$, CuO zusammengesetzt (*Malaguti*).

## *Verhalten der wasserfreien Camphorsäure zu rauchender Schwefelsäure.*

*Walter* beobachtete, dafs feingepulverte wasserfreie Camphorsäure sich in rauchender Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure zu einer farblosen, zuweilen strohgelben Flüssigkeit löst. Wird diese gesättigte Auflösung im Wasserbade erwärmt, so stellt sich eine heftige Entwickelung von reinem Kohlenoxidgase ein; wenn die Entwickelung dieses Gases völlig aufhört, so läfst sich die saure Flüssigkeit mit Wasser ohne Trübung mischen, vor diesem Zeitpunkte scheidet sich beim

Zusatz von Wasser Camphorsäure aus. Nach *Walter* entsteht hierbei eine eigenthümliche Säure, welche die Elemente von gleichen Atomen wasserfreier Schwefelsäure und Camphorsäure minus 1 At. Kohlenoxid enthält, eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer starken Säure besitzt; es trennt sich nach seiner Voraussetzung 1 At. Kohlenstoff von der Camphorsäure, die sich mit einem Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Kohlenoxidgas verbindet. Diese Entwickelung erklärt das Freiwerden von schwefliger Säure nicht, welche sich bei der ersten Auflösung bildet.

Die bis zur beendigten Gasentwickelung erhitzte Auflösung der Camphorsäure in rauchender Schwefelsäure ist braun oder blaugrün gefärbt; mit Wasser gemischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, bleibt das Barytsalz der ebenerwähnten neuen Säure in Auflösung; wird aus dieser Flüssigkeit der Baryt mittelst verdünnter Schwefelsäure vorsichtig gefällt, so hat man eine saure Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Kristalle giebt, sie wird übrigens beim Abdampfen in der Wärme oder in der Leere zersetzt und freie Schwefelsäure gebildet, von der man nicht weiſs, wo sie herkommt.

Die Zusammensetzung der Säure in den Salzen wird von *Walter* durch die Formel $C_9\, H_{14}\, O_5\, SO_2$ ausgedrückt, hiermit stimmt weder die Analyse des Kali- noch des Kalksalzes überein. Das Barytsalz gab bald 11 — 19 — 20 — 27 — 28 p. c. Kohlenstoff (berechnet 28,01 p. c.), das Bleisalz 22,1 — 23,5 (berechnet 23,9), das Kalisalz 31,31 p. c. (berechnet 33,3 p. c. Kohlenstoff), das Kalksalz 34,6 (anstatt 37,5) p. c. Kohlenstoff. Die Quantität der in allen diesen verschiedenen Salzen durch die Analysen erhaltenen Basen stimmte genau mit der berechneten Menge. Die Salze sind nicht kristallisirbar, in Wasser löslich, die Auflösung des Baryt- und Bleisalzes reagirt sauer, beide werden beim Abdampfen zersetzt, indem Schwefelsäure frei wird. Es ist wahrscheinlich, daſs man durch die Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreie Camphorsäure eine beständigere und hauptsächlich reinere Verbindung erhält.

## Anhang zu Camphorsäure.

### *Camphoröl* und *Camphor.*

In dem auf Sumatra und Borneo wachsenden Camphorbaum (*Dryobalanops camphora*), so wie im Camphorbaum von Japan (*Persea Camphorâ*) findet sich kristallinischer Camphor und Camphoröl, gewöhnlich an den Stellen in dem Innern der Bäume, die bei harzreichen mit Harz ausgefüllt sind. Der Camphor führende Baum wird in Stücke gespalten, und der Camphor herausgenommen; die gröſsten Mengen gewinnt man durch Destillation des zerschnittenen Holzes mit Wasser. Ganz auf gleiche Weise wird das Camphoröl erhalten.

*Camphoröl.* Formel $C_{20}\, H_{32}\, O$ (*Martius, Macfarlane*). Das im Handel vorkommende rohe Oel ist gefärbt und enthält Camphor gelöst, den es beim Verdunsten an der Luft in Kristallen absetzt. Durch oft wiederholte Rectifikationen erhält man es wasserklar, dünnflüssig, von stark lichtbrechender Kraft, und starkem Geruch zwischen Camphor- und Cajeputöl; sein spec. Gewicht ist 0,910, sein Siedpunkt ist höher wie der des Wassers, es hinterläſst beim Verdunsten keine Camphorkristalle, absorbirt an der Luft Sauerstoffgas. Mit Salpetersäure lange bei gelinder Wärme digerirt, entwickelt sich salpetrige Säure und es geht bei der Destillation kristallisirter Camphor über. Camphoröl und kristallisirter Camphor unterscheiden sich beide durch 1 At. Sauerstoff, den der letztere mehr enthält. Durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure erhält man Camphorsäure. Das Camphoröl verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer schweren, butterartigen, wachsgelben, neutralen, in Wasser unlöslichen, mit Alkohol mischbaren, durch Destillation zersetzbaren

Verbindung. Das Camphoröl mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen, Aether und Alkohol. Es löst Phosphor, Iod und Schwefel auf, vereinigt sich mit gepulvertem Copal zu einer festen Gallerte.

## *Camphor.*

Formel: $C_{10}\ H_{16}\ O$ (*Dumas, Blanchet & Sell*).

Die aus Lavendelöl sich absetzende kristallinische Substanz ist nach *Dumas* identisch mit dem gewöhnlichen Camphor.

**§. 175.** Der im Handel vorkommende gereinigte Camphor stellt eine weifse, feste, zusammenhängende, etwas zähe, durchscheinende, in kleinen Stücken durchsichtige, häufig kristallinische Masse dar von starkem eigenthümlichen Geruch; er kristallisirt bei der Sublimation oder aus gesättigten alkoholischen Auflösungen in Octaedern oder sechsseitigen Octaedersegmenten; er ist schwer für sich, leicht bei Benetzung mit Alkohol zu Pulver zu zerreiben; sein spec. Gewicht ist 0,9857 — 0,996; er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, wobei er ohne Rückstand sublimirt; das spec. Gewicht seines Gases ist 5,317 (*Dumas*). An der Luft verdampft er leicht, bei 15,5° ist seine Tension im leeren Raume 4 Millimeter. Auf Wasser geworfen verdampfen Camphorstücke schneller wie an der Luft, sie kommen in eine ziemlich rasche rotirende Bewegung, eine Folge der gleichzeitigen Bildung von Wasser und Camphorgas; angezündet brennt er mit rufsender Flamme.

Der Camphor löst sich in 1000 Th. Wasser; aus der gesättigten Auflösung schlägt Kalilauge Camphor nieder. Unter einem hohen Druck mit Wasser im Sieden erhalten soll er sich vollständig lösen, 10 Theile Alkohol von 0,806 lösen 12 Th. Camphor bei 12°, die Auflösung wird durch Wasser gefällt; er löst sich ebenfalls in gewöhnlichem Branntwein (Camphorspiritus), in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff, und läfst sich mit Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen. Mit Iod vereinigt er sich zu einer braunen, in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung. In Chlorgas wird er flüssig, ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Der Camphor löst sich in concentrirter Schwefelsäure in grofser Menge und wird bei Zusatz von Wasser zum grofsen Theil wieder gefällt. Beim Erwärmen der Auflösung entwickelt sich schwefligsaures Gas und es destillirt ein nach Pfeffermünze und Camphor riechendes leichtflüssiges Oel; er löst sich in Salpetersäurehydrat ohne Veränderung zu einem ölähnlichen Gemisch, aus welchem Wasser Camphor fällt. Beim Sieden mit Salpetersäure entsteht Camphorsäure, welche sich im Wasser löst. Die Mutterlauge, welche nach dem Auskristallisiren der Camphorsäure bleibt, ist syrupartig; mit Ammoniak neutralisirt schlägt sie Bleisalze nieder, bei der Destillation geht eine ölartige Flüssigkeit, zuletzt wasserfreie Camphorsäure über (*Laurent*). Die ersten Kristalle von Camphorsäure, die sich aus der Salpetersäure absetzen, riechen in ihrer heifsen wässerigen Lösung nach Camphor; sie ändern ihre Zusammensetzung bei weiterm Kochen mit Salpetersäure, bis dann zuletzt Camphorsäurehydrat entsteht, was durch Salpetersäure nicht weiter verändert wird. *Berzelius* bemerkt hierzu, dafs der Camphorsäure wahrscheinlicher Weise die Bildung einer intermediären Oxidationsstufe z. B. $C_{10}\ H_{16}\ O_2$ vorangehe, die man freilich auch aus 1 At. Camphor und 1 At. Camphorsäure zusammengesetzt betrachten könne. Da der Camphor im Allgemeinen die Fähigkeit besitzt, Verbindungen mit Säuren einzugehen, in denen seine Löslichkeit in Wasser zunimmt, so ist wohl letztere Ansicht die wahrscheinlichste.

Der Camphor löst sich in seinem halben Gewicht Eisessig, absorbirt, indem er flüssig wird, 144 Vol. Chlorwasserstoff; er läfst sich mit Aetzsublimat zusammenschmelzen zu einem in Alkohol leicht löslichen Gemisch.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Er mufs schön weifs und durchsichtig, nicht gelb gefärbt seyn, sich leicht und vollständig verflüchtigen, und die übrigen angeführten Eigenschaften besitzen.

*Anwendung.* Der Camphor wird innerlich in Pulverform und Mixturen gegeben. Man mufs ihn mit wenig Weingeist abreiben, und zu wässerigen Mixturen mufs er mit Gummischleim, Eidotter u. s. w. gebunden werden. Aeufserlich wird er für sich, oder mit Species gemengt, oder auf Leinwand u. s. w. gerieben, angewendet. Wird aufserdem öfters Salben, Pflastern zugesetzt, oder in Essig, Weingeist (s. o.), Aether u. s. w. gelöst, angewendet. — Er vermehrt die Löslichkeit des Sublimats in Alkohol und Aether; auch die Löslichkeit des Copals in Alkohol, daher man ihn dem geistigen Copalfirnifs zusetzt.

## *Camphron.*

Treibt man die Dämpfe von Camphor über gebrannten Kalk, welcher zur schwachen Rothglühhitze erwärmt wird, so erhält man unter andern Produkten eine schwachgefärbte ölige Flüssigkeit, welche bei fortgesetzten Rectifikationen von einem constanten Siedpunkt erhalten wird; sie ist in diesem Zustande farblos, leichtflüssig, siedet bei 75°, von starkem, von dem Camphor verschiedenen Geruch (*Fremy*). Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{30}\ H_{42}\ O$ ausgedrückt. *Fremy* erhielt in der Analyse 85,9 Kohlenstoff, 10,24 Wasserstoff, 3,86 Sauerstoff und berechnet hieraus die Formel $C_{30}\ H_{44}\ O$, welche mehr Wasserstoff als die Analyse giebt (10,3 p. c.). Wahrscheinlich ist diese Flüssigkeit identisch mit dem ölartigen Produkt, was man durch Destillation des Camphors mit 6 Theilen Thon, oder beim Durchtreiben des Camphors durch eine glühende Porcellanröhre erhält.

Wird Camphor über Aetzkalk bei einer der Weifsglühhitze nahen Temperatur geleitet, so erhält man Kohlenoxidgas, Kohlenwasserstoff und als bemerkenswerthestes Produkt eine grofse Menge farbloses und reines Naphtalin. Das Naphthalin enthält auf die nemliche Menge Kohlenstoff halbsoviel Wasserstoff wie der Camphor. Vier Atome Camphor $C_{40}\ H_{64}\ O_4$ enthalten die Elemente von 1 At. Naphtalin $C_{20}\ H_{16}$, 8 At. ölbildendem Gas $C_8\ H_{16}$, 8 At. Sumpfgas $C_8\ H_{32}$ und 4 At. Kohlenoxid $C_4\ O_4$. (*Fremy.*)

## *Baldriansäure.*

*Synonyme:* Valeriansäure, *Acidum valerianicum.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}\ H_{18}\ O_3$. Symb. $\overline{Va}$ (*Ettling, Dumas*).

Formel des Baldriansäurehydrats: $C_{10}\ H_{18}\ O_3 + aq$. Symb. $\overline{Va} + aq$.

Die Baldriansäure findet sich in dem wässerigen Destillate der Baldrianwurzel. Durch Behandlung des Kartoffelfuselöls (siehe Amyloxidhydrat) mit kaustischen Alkalihydraten in der Wärme entsteht baldriansaures Kali (*Dumas & Stass*), indem zwei Aequivalente Wasserstoff in dem Amyloxid $C_{10}\ H_{22}\ O$ abgeschieden und ersetzt werden durch 2 Aeq. Sauerstoff $C_{10}\ H_{22}\ O + O_2 - H_4 = C_{10}\ H_{18}\ O_3$. Der Sauerstoff wird bei dieser Zersetzung von dem Wasser des Alkalihydrats geliefert, dessen Wasserstoff sich ebenfalls als Gas entwickelt.

Zur Darstellung des Baldriansäurehydrats aus Baldrianwurzeln werden diese (50 — 100 ℔) auf gewöhnliche Weise mit einer gehörigen Menge Wasser der Destillation so lange unterworfen, als die übergehende Flüssigkeit noch Lackmus röthet. Das Destillat wird sodann bei gelinder Wärme mit gebrannter Bittererde oder kohlensaurem Natron genau neutralisirt und zur Trockne, zuletzt im Wasserbade abgedampft. Das trockne

Salz übergiefst man in einem hohen Cylinderglase mit zur Zersetzung hinreichendem, mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat, wo sich bei gelindem Erwärmen Baldriansäure in Gestalt einer ölartigen Schicht abscheidet; sie wird abgenommen und für sich der Destillation unterworfen. Man wechselt die Vorlage, sobald die Säure unbegleitet von Wasser übergeht. (*Trommsdorff.*)

Aus Kartoffelfuselöl wird sie nach *Dumas* und *Stass* dargestellt, indem 1 Theil Kartoffelfuselöl und 10 Th. eines Gemenges gleicher Theile Kalihydrat und gebranntem Kalk in einem verschliefsbaren Glasgefäfs einer Temperatur von 170° so lange ausgesetzt wird, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Man läfst das Gefäfs im verschlossenen Zustande erkalten, benetzt die Masse mit Wasser (im trocknen Zustande an die Luft gebracht erhitzt sich die Masse, entzündet sich und brennt wie Zunder [*Dumas & Stass*]), setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure in schwachem Ueberschufs hinzu, bringt die ganze Masse nun in eine Retorte und destillirt, so lange Baldriansäure übergeht. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockne abgedampft und aus dem erhaltenen trocknen Rückstand von baldriansaurem Natron die Säure, wie oben erwähnt, oder durch Destillation mit wässeriger Phosphorsäure abgeschieden.

*Eigenschaften.* Die Baldriansäure bildet zwei Hydrate. Aus der concentrirten wässerigen Lösung von einem ihrer Salze durch eine stärkere Säure abgeschieden enthält sie 3 At. Wasser, von denen sie 2 Atome verliert, wenn sie für sich der Destillation unterworfen wird. Man erhält im Anfang reines Wasser, was später milchig wird, zuletzt kommt reines farbloses Baldriansäurehydrat, $\overline{Va} + aq$.

Das Baldriansäurehydrat ist eine farblose, ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringendem eigenthümlichen, etwas saurem Geruch nach Baldrianwurzeln; sie besitzt einen scharfen, sauren, stechenden, in der wässerigen Auflösung hintennach süfslichen Geschmack, macht auf der Zunge einen weifsen Fleck, wird bei —21° nicht fest, und löst sich in 30 Th. Wasser von 12° C. Das spec. Gewicht des Baldriansäurehydrats ist 0,937 (*Dumas*), 0,944 (*Trommsdorff*); es siedet bei 175° (*Dumas*), (das wasserhaltige?) bei 132° (*Trommsdorff*); es ist entzündlich, brennt mit rufsender Flamme. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 3,55 (*Dumas & Stass*). Das zweite Hydrat der Baldriansäure $\overline{Va}$, 3aq zerlegt bei der Destillation das Chlorcalcium; es mischt sich in jedem Verhältnifs mit Aether, Alkohol und Eisessig; nicht mischbar (das 2te Hydrat?) mit Terpentin- und Olivenöl; es löst Iod und Camphor auf. Wird durch Schwefelsäurehydrat braun, durch Kochen mit Salpetersäure dem Anschein nach nicht verändert. Durch Chlor wird sie in Chlorvalerosinsäure verwandelt.

## *Baldriansaure Salze.*

Die baldriansauren Salze sind gröfstentheils löslich, sie besitzen einen schwachen Geruch nach Baldriansäure, und einen stechenden, hintennach süfslichen Geschmack. Baldriansaures Ammoniak erhält man durch Sättigung der Säure mit trocknem Ammoniakgas; es ist weifs, federartig kristallisirt, verliert in der wässerigen Auflösung abgedampft Ammoniak und wird sauer.

*Baldriansaures Aethyloxid.* $\overline{Va}$, AeO (*Otto*, *Grote*). Unterwirft man eine mit Schwefelsäurehydrat versetzte Auflösung von Baldriansäure oder eines baldriansauren Salzes in Alkohol der Destillation, und setzt dem Destillate Wasser zu, so scheidet sich eine reichliche Menge Baldrianäther ab, den man auf gewöhnliche Weise reinigt. Das baldriansaure Aethyloxid ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem Obst- und Baldriangeruch; sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist bei 13° 0,894, im Dampfzustande 4,534 (*Otto*); in Wasser unlöslich; mit Alkohol, Aether und Oelen mischbar.

*Baldriansaures Amyloxid.* Syn.: Valerianaldehyd. Entdeckt von *Dumas & Stass.* Dieser Körper, dessen Constitution ungewifs ist, scheidet sich als ölartige neutrale Flüssigkeit aus einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat, Baldriansäurehydrat und saurem chromsaurem Kali ab. Seine Analyse gab für 100 Theile 69,6 — 69,7 — 70,6 Kohlenstoff, 11,6 — 11,5 — 11,7 Wasserstoff, 18,5 — 18,8 — 17,7 Sauerstoff (*Dumas & Stass*), was mit der Formel $C_{20}\ H_{40}\ O_4 = C_{10}\ H_{18}\ O_3 + C_{10}\ H_{22}\ O$ übereinstimmt. Das spec. Gewicht seines Dampfes wich von dieser Formel ab. Dieser interessante Körper scheint ebenfalls durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl gebildet zu werden (*Dumas & Stass*). Durch Behandlung mit Kalihydrat in der Wärme wird er unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Baldriansäure verwandelt.

*Baldriansaures Kali* und *Natron* $\overline{Va}$, KO und $\overline{Va}$, NaO sind leicht löslich, zerfliefslich, schwer kristallisirbar. *Baldriansaurer Kalk* $\overline{Va}$, CaO und *Baryt* $\overline{Va}$, BaO (*Trommsdorff, Ettling*) sind leichtlöslich, kristallisirbar, an der Luft unveränderlich, in Alkohol sehr schwerlöslich, leichter in wässerigem Weingeist. *Baldriansaure Bittererde* $\overline{Va}$, MgO; verwitternde weifse Nadeln. *Baldriansäure* bildet mit Bleioxid ein neutrales und ein basisches Salz. Das Kupfersalz ist nach der Formel $\overline{Va}$, CuO zusammengesetzt (*Ettling*).

*Baldriansaures Silberoxid.* $\overline{Va}$, AgO (*Ettling, Dumas*). Dieses Salz erhält man als kristallinischen Niederschlag, wenn mäfsig concentrirte Lösungen von baldriansaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxid mit einander gemischt werden. Es ist in warmem Wasser löslich und kristallisirt daraus bei gelindem Verdampfen in feinen silberglänzenden Blättchen.

Quecksilberoxid in Baldriansäurehydrat getragen, löst sich darin zu einem rothen durchsichtigen Oel auf, was in der Kälte erstarrt. Mit Wasser gekocht, läfst die Flüssigkeit beim Erkalten zarte weifse Nadeln fallen, und es bleibt beim Abdampfen der Mutterlauge eine rothe, in Wasser nicht, in Baldriansäure lösliche unbekannte Verbindung.

## *Chlorvalerisinsäure.*

Wenn man Baldriansäure im Dunkeln zuerst bei Abkühlung, später bei schwacher Erwärmung mit trocknem Chlorgas behandelt, so lange noch Chlorwasserstoffsäure weggeht, und das aufgelöste Chlorgas durch einen Strom kohlensaures Gas vertreibt, so erhält man reine Chlorvalerisinsäure (*Dumas & Stass*). Man erhält sie in der Form eines durchsichtigen, geruchlosen Syrups, schwerer wie Wasser, von scharfem brennenden Geschmack, welcher bei — 18° nicht fest, bei 30° leichtflüssig und bei 110—120° unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Mit Wasser zusammengebracht bildet die Chlorvalerisinsäure eine sehr flüssige, schwach riechende Verbindung, welche bei 100° im leeren Raum einen Theil des aufgenommenen Wassers nicht abgiebt. Die frischbereitete wässerige Auflösung dieser Säure schlägt salpetersaures Silberoxid nicht nieder; das Hydrat giebt damit einen reichlichen, in Salpetersäure völlig löslichen Niederschlag. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt (*Dumas & Stass*) (?).

Nach drei sehr übereinstimmenden Analysen ist die Formel der Chlorvalerisinsäure $C_{10}\ H_{14}\ Cl_6\ O_4$; vergleicht man diese Formel mit der des Baldriansäurehydrats $C_{10}\ H_{20}\ O_4$, so ergiebt sich, dafs die Chlorvalerisinsäure aus dem Baldriansäurehydrat entsteht, indem in dem letzteren 6 At. Wasserstoff ersetzt werden durch 6 At. Chlor.

## *Chlorvalerosinsäure.*

Wenn man Baldriansäurehydrat anstatt im Dunkeln, im Sonnenlicht der Einwirkung des trocknen Chlorgases aussetzt, so erhält man unter denselben Umständen eine an Chlor reichere Säure, die Chlorvalerosinsäure; sie ist halbflüssig, von scharfem brennenden, etwas bittern Geschmack und schwerer wie Wasser; sie bleibt bei — 18° flüssig und wird beim Erhitzen zersetzt. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser und bildet mit 3 Atomen Wasser ein Hydrat. Die wässerige Auflösung dieser Säure fällt salpetersaures Silberoxid erst nach einiger Zeit; sie zerlegt die kohlensauren Alkalien.

Mit den Alkalien bildet die Chlorvalerosinsäure neutrale, den baldriansauren Salzen ähnliche Verbindungen; bei Gegenwart von überschüssigem Alkali wird sie übrigens augenblicklich zersetzt in Chlormetall und eine bräunliche, nicht untersuchte Materie. Aus mäfsig concentrirten wässerigen chlorvalerosinsauren Salzen scheiden stärkere Säuren Chlorvalerosinsäurehydrat mit 3 At. Wasser aus, welches bei — 18° sich unter Scheidung des Wassers trübt. Das chlorvalerosinsaure Silberoxid bildet einen weifsen kristallinischen, in Wasser wenig, leicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag, der, im Dunkeln aufbewahrt, sich nach und nach in Chlorsilber und einen ölartigen Körper verwandelt.

Aus der Analyse des Silbersalzes und des Hydrates dieser Säure ergiebt sich für die Formel des ersteren $C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_4\,Ag$, oder $C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_3 + AgO$. Die Chlorvalerosinsäure läfst sich hiernach als Baldriansäure betrachten, in welcher 8 At. Wasserstoff, ohne Aenderung ihrer Constitution, vertreten sind durch 8 At. Chlor. Das Hydrat dieser Säure ist nach der Formel $C_{10}\,H_{10}\,Cl_8\,O_3 + 3H_2O$ zusammengesetzt.

Die beiden eben beschriebenen, in ihren Eigenschaften überaus merkwürdigen Zersetzungsprodukte der Baldriansäure sind von *Dumas & Stass* entdeckt worden.

## Anhang.

In *Löwig's* Chemie der organischen Verbindungen findet sich angegeben, dafs man aus baldriansaurem Kalk durch trockne Destillation ein ölartiges Produkt erhält, was nach der Reinigung durch fortgesetzte Rectifikationen farblos, dünnflüssig, leichter wie Wasser und nach der Formel $C_9\,H_{18}\,O$ zusammengesetzt ist; *Löwig* nennt es *Valeron*. Derselbe bemerkt ferner, dafs nach seinen Untersuchungen die Baldriansäure in der Wurzel mit Glyceryloxid zu einem eigenthümlichen Fette vereinigt enthalten sey, indem man durch Behandlung der Wurzeln mit kaltem Aether nur Spuren von Baldriansäure ausziehen kann, aber dafs der weingeistige Auszug der mit Aether behandelten Wurzeln bei der Destillation im Vergleich zu den Wurzeln eine nicht unbedeutende Menge Baldriansäure gebe. Ob hierbei in der rückständigen Flüssigkeit in der That Glyceryloxid bleibt, wurde nicht untersucht.

## *Oenanthsäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_{14}\,H_{26}\,O_2$ (*Pelouze & J. L.*).

Formel des Oenanthsäurehydrats: $C_{14}\,H_{26}\,O_2 + aq.$

Diese Säure findet sich in vielen gegohrnen Flüssigkeiten, in dem Getreide-Fuselöl (*Mulder*), namentlich im Wein, in Verbindung mit Aethyloxid. Bei der Destillation des Weins und der Weinhefe (aus Lagerfässern) geht zuletzt mit Wasser eine ölartige leichte Flüssigkeit über, häufig grün gefärbt durch aufgelöstes Kupferoxid; diefs ist önanthsaures Aethyloxid, aus dem man nach seiner Reinigung (siehe diese Verbindung) önanthsaures Kali und daraus die Oenanthsäure darstellt.

Der Name Oenanthsäure ist abgeleitet von dem Geruch, der den Aether dieser Säure charakterisirt.

Zur Darstellung des Oenanthsäurehydrats wird önanthsaures Kali in concentrirter Auflösung mit einer Mineralsäure zersetzt und die Mischung gelinde erwärmt, wo sich Oenanthsäurehydrat in Gestalt eines geruchlosen Oels auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt; man reinigt sie durch Waschen mit heifsem Wasser und durch Stehenlassen in Berührung mit Chlorcalcium.

Oenanthsäurehydrat ist bei 12,5° butterartig weich, blendend weifs, geruch- und geschmacklos; über 12,5° schmilzt es zu einem farblosen Oele, was Lackmus röthet und sich in Alkalien mit Leichtigkeit zu seifenartigen Verbindungen löst. Die Oenanthsäure ist nicht in Wasser löslich, leicht mit Alkohol, Aether und Oelen mischbar.

Unterwirft man Oenanthsäurehydrat der Destillation, so zerlegt es sich in Wasser, was zuerst, und in sog. wasserfreie Oenanthsäure, welche zuletzt übergeht; der Siedpunkt des Hydrats steigt von 260° bis 293 — 294°, wobei sich der Rückstand bräunlich färbt. Die wasserfreie Oenanthsäure ist weifs, fester wie das Hydrat, sie schmilzt bei 31° C. Eine Auflösung von Oenanthsäurehydrat in Alkohol zerlegt sich beim Abdampfen an der Luft in wasserfreie Oenanthsäure, welche sich in Kristallen absetzt und in ein Hydrat mit zwei Atomen Wasser (*Mulder*).

## *Oenanthsaure Salze.*

Unter den Verbindungen dieser Säure mit Basen ist nur das önanthsaure Aethyloxid mit einiger Genauigkeit untersucht. Versetzt man eine Auflösung von Oenanthsäurehydrat mit Kali, bis zum Verschwinden aller sauren Reaction, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen seidenglänzenden Nadeln, von saurem önanthsaurem Kali. Oenanthsaures Aethyloxid wird durch Behandlung mit kaustischer Kalilauge vollkommen zersetzt in Alkohol und önanthsaures Kali, aus welchem letzteren man das Hydrat der Säure darstellt.

*Oenanthsaures Aethyloxid.* $C_{18}\,H_{36}\,O_3 = C_{14}\,H_{26}\,O_2 + C_4\,H_{10}\,O$ (*Pelouze & J. L., Mulder*). Die ölartige Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Weinbranntwein übergeht, ist önanthsaures Aethyloxid, gemengt mit Oenanthsäurehydrat und gefärbt durch Kupferoxid. Zur Reinigung von der freien Säure erhitzt man diese ölartige Flüssigkeit mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron zum Sieden, wo sich der reine Aether auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt. Durch Destillation erhält man ihn farblos und in den letzten übergehenden Portionen wasserfrei.

Der reine Oenanthsäureäther ist farblos, dünnflüssig, von starkem, in der Nähe betäubendem Geruch nach Wein und scharfem unangenehmen Geschmack; er ist in Aether, Alkohol und schon in sehr verdünntem Weingeist leicht löslich; sein spec. Gewicht ist 0,862 im flüssigen und 10,4769 im Gaszustande; er siedet bei 225 — 230°. Aetzende Alkalien zersetzen diesen Aether leicht; Kohlensäure, so wie Ammoniak, sind ohne bemerkbare Wirkung darauf.

Es verdient besonders bemerkt zu werden, dafs der Geruch dieses Aethers keineswegs der sog. Weinblume gleicht, sondern dafs es derjenige ist, der allen Weinen gemein ist, ein Geruch, der uns in leeren Weinfässern oder leeren Flaschen sogleich erkennen läfst, dafs Wein und keine andere Flüssigkeit darin vorhanden war.

Durch Erwärmen von Oenanthsäurehydrat mit schwefelsaurem Aethyloxid-Kali entsteht saures schwefelsaures Kali und önanthsaures Aethyloxid.

## *Roccellsäure.*

Formel der wasserfreien Säure (?).

Formel der kristallisirten Säure: $C_{17}\ H_{32}\ O_4$ (*J. L.*).

Entdeckt von *Heeren* in der *Roccella tinctoria.*

Zur Darstellung der Roccellsäure wird die zerkleinerte Flechte mit concentrirtem kaustischem Ammoniak vollständig extrahirt, mit Wasser verdünnt und eine Auflösung von Chlorcalcium zugesetzt, wo roccellsaurer Kalk niederfällt, den man mit schwacher Salzsäure erwärmt, wo sich die Säure abscheidet. Durch Auflösung in Aether und Verdampfen an der Luft erhält man Roccellsäurehydrat in farblosen, seidenglänzenden feinen Nadeln, welche die Form quadratischer Blättchen besitzen. Sie ist unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, von welchem 100 Theile von 0,819 spec. Gewicht bei Siedhitze 55 Th. lösen; in Aether ist sie ebenfalls leicht löslich. Sie schmilzt bei 130° und erstarrt bei 122°. Sie verhält sich in ihren übrigen Eigenschaften den fetten Säuren analog.

Die roccellsauren Alkalien lösen sich in Wasser zu dünnen schäumenden Flüssigkeiten, im concentrirten Zustande bilden sie keinen Seifenleim. Das *Kalisalz* kristallisirt in feinen Blättchen. Das *Kalksalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher 15,9 p. c. Kalk enthält (*Heeren*). Das Silbersalz ist nicht untersucht.

## *Veratrumsäure.*

Formel der an Silberoxid gebundenen Säure: $C_{18}\ H_{18}\ O_7$ (*Schrötter*).

Formel des bei 100° getrockneten Veratrumsäurehydrats: $C_{18}\ H_{18}\ O_7$ + aq.

Entdeckt von *Merck.*

Zur Darstellung dieser Säure wird Sabadillsaamen durch Behandlung mit Weingeist und Schwefelsäure von allen in beiden löslichen Stoffen befreit und der erhaltene weingeistige Auszug mit Kalkhydrat versetzt, wo unter andern das aufgelöste Veratrin gefällt wird; die Veratrumsäure bleibt in Verbindung mit Kalk in Auflösung, man filtrirt sie von dem Niederschlage ab, trennt durch Destillation den Weingeist und setzt nun der rückbleibenden wässerigen Flüssigkeit nach gehöriger Concentration in der Wärme einen schwachen Ueberschufs von Salzsäure oder Schwefelsäure zu, wonach beim Erkalten die Veratrumsäure kristallisirt. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in Weingeist und Behandlung der letzteren Auflösung mit kalkfreier Thierkohle erhält man sie durch Kristallisation völlig rein.

Die kristallisirte Veratrumsäure stellt kurze, feine, vierseitige, farblose, durchsichtige Prismen dar, von schwach saurem Geschmack; sie ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich; sie löst sich in warmem Alkohol leicht und kristallisirt daraus beim Erkalten; sie ist unlöslich in Aether. Rauchende Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat sind ohne zerstörende Wirkung auf die Säure, in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure färben sich die Kristalle gelb. Bei 100° verlieren die Kristalle Wasser und werden mattweifs, in höherer Temperatur schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimiren ohne Rückstand.

Mit den Alkalien geht diese Säure leicht in Wasser und Weingeist lösliche und kristallisirbare Verbindungen ein, deren Auflösung Silber- und Bleisalze fällt. Diese Niederschläge lösen sich in Weingeist (*Merck*). Das veratrumsaure Silberoxid ist ein in Wasser etwas löslicher weifser Niederschlag.

*Veratrumsaures Aethyloxid,* $C_{18}\ H_{18}\ O_7$, AeO (*Will*). Sättigt man eine nicht zu concentrirte Auflösung von Veratrumsäure in starkem Al-

kohol mit salzsaurem Gas, erwärmt dann zur Entfernung des überschüssigen salzsauren Gases und des Chlorwasserstoffäthers, und vermischt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich der Veratrumsäureäther als eine dicke, ölartige Flüssigkeit ab, die nach und nach kristallinisch erstarrt. Durch Waschen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Wasser, und Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure wird er rein erhalten. Er bildet eine leicht zerreibliche, strahlig kristallinische, fast geruchlose, etwas bitterlich schwach aromatisch schmeckende Masse, die sich kaum in Wasser, leicht aber in Weingeist löst und schon bei 42° C. schmilzt. Der Aether hat ein spec. Gewicht von 1,141, ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig und verbrennt mit leuchtender gelber Flamme. Durch Erhitzen mit Aetzkali liefert er Dämpfe von Alkohol, von Ammoniak wird er nicht zersetzt.

## *Cuminsäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_{20} H_{12} O_3$ (*Gerhardt & Cahours*).

Formel des Cuminsäurehydrats: $C_{20} H_{22} O_3 + aq$.

Entdeckt von *Gerhardt* und *Cahours* bei Behandlung des Römisch-Kümmelöls mit Kalihydrat. Man läfst, um diese Säure darzustellen, Römisch-Kümmelöl (*Essence de cumin*) tropfenweise in geschmolzenes Kalihydrat fallen, wo sich unter Wasserstoffgasentwickelung sehr rasch cuminsaures Kali bildet, was man in Wasser löst und mit einer Mineralsäure vermischt, wodurch Cuminsäurehydrat gefällt wird.

Das Cuminsäurehydrat ist in reinem Zustande fest, farblos, in langen prismatischen Nadeln kristallisirbar, schwer löslich in Wasser, leicht löslich und kristallisirbar aus Alkohol; es ist flüchtig ohne Zersetzung, und besitzt einen säuerlichen brennenden Geschmack.

Destillirt man die Cuminsäure mit vier Theilen Aetzbaryt, so erhält man ein dem Benzol ähnliches sauerstofffreies Oel, was bei 144° siedet. Salze der Cuminsäure sind nicht bekannt.

## Anhang zu Cuminsäure.

Das Römisch-Kümmelöl ist nach *Gerhardt* und *Cahours* ein Gemenge von zwei flüchtigen Oelen, deren Trennung ihnen gelungen ist. Das eine dieser Oele ist sauerstofffrei, das andere eine dem Benzoylwasserstoff ähnliche Verbindung, zusammengesetzt nach der Formel $C_{20} H_{22} O_2 + H_2$. Das eine Aequivalent Wasserstoff wird durch Chlor, Brom und Sauerstoff vertreten. *G. & C.* nennen das Radikal dieses Oels *Cumyl.* Die Eigenschaften von diesen Verbindungen sind nicht bekannt.

Nach *Völkel* enthält das gewöhnliche Kümmelöl (von *Carum Carvi*) zwei Oele; das rohe Oel siedet bei 205°, wobei im Anfang ein Oel mit geringem Sauerstoffgehalt (86,1 Kohlenstoff, 11,1 Wasserstoff, 2,8 Sauerstoff), zuletzt ein zweites, was eine gröfsere Quantität Sauerstoff enthält, übergeht (78,603 Kohlenstoff, 9,217 Wasserstoff, 12,180 Sauerstoff), von denen keins mit obiger Formel sich vereinigen läfst. Das Römisch-Kümmelöl verwandelt sich an der Luft, so wie durch ein Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat, in Cuminsäure; es wird durch Destillation für sich verändert, was sich durch einen Strom Kohlensäure verhindern läfst.

## *Nelkensäure.*

Formel der wasserfreien Säure (?).

Formel des Nelkensäurehydrats (?).

Entdeckt von *Bonastre*; zuerst rein dargestellt von *Ettling.*

Das durch Destillation der Gewürznelken mit Wasser erhaltene flüchtige Oel besteht aus einem Gemenge von Nelkensäure mit einem nach der

Formel $C_{10}$ $H_{16}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoff. Mischt man das rohe Gewürznelkenöl mit seinem gleichen Volum einer starken Kalilauge, so erstarrt es zu einer butterartigen kristallinischen Masse, aus der sich bei Zusatz von Wasser und gelinder Erwärmung das flüssige sauerstofffreie Oel abscheidet, während sich das nelkensaure Kali im Wasser löst. Durch Destillation dieser alkalischen Flüssigkeit läfst sich der letzte Rest des sauerstofffreien Oels entfernen, und durch Zusatz von einer Mineralsäure zu dem Rückstand und Destillation das Hydrat der Nelkensäure gewinnen. Es geht bei dieser Destillation mit den Wasserdämpfen über. Man scheidet es von dem Wasser und reinigt es durch eine neue Destillation, wo das zuletzt übergehende frei von Wasser ist.

Das Nelkensäurehydrat ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,079 spec. Gewicht, von gewürzhaftem Nelkengeruch, sie röthet Lackmus, schmeckt scharf gewürzhaft, brennend, und siedet bei 243°; sie neutralisirt die Alkalien vollkommen und bildet mit Baryt und Kali kristallinische neutrale Salze, die sich in Wasser lösen und beim Abdampfen eine alkalische Reaction annehmen. Das direct mit Barytwasser und Säure dargestellte Barytsalz enthält nahe an 83 p. c. Säure, wird es mit Weingeist behandelt und die Flüssigkeit abgedampft, so scheiden sich Kristalle eines Salzes aus, welches 68 p. c. Säure enthält. Mit Bleioxid bildet die Nelkensäure ein überbasisches Salz, welches aus 62,61 Bleioxid und 37,39 Säure besteht. Wenn man annimmt, dafs das letztere Barytsalz (mit 32 p. c. Baryt), das neutrale und das Bleisalz auf 2 Atome Säure 5 At. Bleioxid enthält, so ist das Atomgewicht der wasserfreien Säure 2033. Durch die Analyse des Hydrats haben *Ettling* und *Boeckmann* erhalten:

| | *Boeckmann.* | | *Ettling.* |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 72,696 | — | 72,633 |
| Wasserstoff | 7.344 | — | 7,437 |
| Sauerstoff | 19,870 | — | 19,920 |

Nimmt man an, dafs das Nelkensäurehydrat 1 At. Wasser enthält, was in dem Barytsalz durch 1 At. Baryt vertreten ist, so ist die Formel des Hydrats dieser Säure und ihre theoretische Zusammensetzung demgemäfs

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 20 At. | Kohlenstoff | 1528,7 | — | 73,55 |
| 24 — | Wasserstoff | 149,7 | — | 7,20 |
| 4 — | Sauerstoff | 400,0 | — | 19,25 |
| | | 2078,4 | — | 100,00 |

Mit *Ettling's* und *Boeckmann's* Analyse stimmt genau die empirische Formel $C_{24}$ $H_{30}$ $O_5$.

Behandelt man nach *Dumas* die Gewürznelken mit Alkohol, um das Caryophillin daraus zu gewinnen, und destillirt sodann das ätherische Oel daraus ab, so erhält man eine Nelkensäure, welche kein sauerstofffreies Oel enthält; diese Nelkensäure, durch Rectifikation von allem Wasser befreit, gab bei der Analyse 69,97 — 70 Kohlenstoff, 7,1 — 7,23 Wasserstoff und 22,9 — 22,8 Sauerstoff, aus welchen Verhältnissen sich die Formel $C_{20}$ $H_{26}$ $O_5$ berechnet. Diese Säure wäre hiernach von der von *Boeckmann* und *Ettling* untersuchten durch 1 Atom Wasser verschieden, was sie mehr enthält; ihr Siedpunkt ist bei weitem niedriger, nemlich 153 — 155° (*Dumas*). Nach *Dumas* verbindet sich diese Säure, welche, wie alle übrigen ähnlichen, ein Hydrat ist, mit Kali zu einem aus Alkohol kristallisirbaren sauren Salz, ohne ein Aequivalent Wasser abzugeben; seine Formel ist $C_{40}$ $H_{48}$ $O_{10}$ + KO; es enthält 12 p. c. Kali. Richtiger berechnet wahrscheinlich $C_{40}\ H_{50}\ O_9 + KO = 2C_{20}\ H_{24}\ O_4 + \left\{ \begin{matrix} KO \\ aq \end{matrix} \right.$; das spec. Gewicht des Dampfes dieser Säure wurde von *Dumas* gefunden zu 6,4, berechnet 6,07.

Die von *Dumas* analysirte Nelkensäure hinterläfst bei der Destillation einen immer mehr sich färbenden Rückstand; in einem Strome Kohlen-

säure rectificirt wird sie vollkommen farblos, sie färbt sich in Berührung mit der Luft.

## Anhang zu Nelkensäure.

Das durch Destillation aus Gewürznelken erhaltene rohe ätherische Oel gab in der Analyse 74,628 Kohlenstoff, 8,154 Wasserstoff und 17,218 Sauerstoff (*Ettling*). Das flüchtige sauerstofffreie Oel enthielt auf 88,38 Kohlenstoff 11,76 Wasserstoff. Drückt man die Zusammensetzung des letzteren durch die Formel $C_{20}$ $H_{32}$ aus, welche genau damit übereinstimmt, so läfst sich die Entstehung der von *Ettling* untersuchten Säure durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff entwickeln, durch welche in dem sauerstofffreien Oel 8 At. Wasserstoff vertreten worden sind.

Behandelt man Gewürznelken mit heifsem Weingeist und läfst die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich daraus Kristalle von Caryophillin ab. Mit Wasser destillirt geben sie, wie oben erwähnt, ein Gemenge von zwei flüchtigen Oelen, und aus dem Wasser setzen nach längerer Zeit sich perlmutterglänzende Blättchen von Eugenin ab; die Zusammensetzung beider Stoffe scheint in einer gewissen Beziehung zu stehen zu der des flüchtigen sauerstofffreien Oels und der Nelkensäure.

*Caryophillin.* Dieser Körper ist nicht in allen Gewürznelken in gleicher Menge enthalten, die ostindischen scheinen daran am reichsten zu seyn (*Lodibert*). Beim Stehen mit kaltem Alkohol bedecken sich die Gewürznelken mit feinen Kristallen, die beim Sieden sich lösen und beim Erkalten sich wieder ausscheiden. Vom Harz werden sie durch Behandlung mit Natron befreit (*Bonastre*). Das Caryophillin kristallisirt in zu Kugeln vereinigten feinen Nadeln, welche farblos, geruch- und geschmacklos und rauh im Anfühlen sind; es schmilzt schwierig und wird zum Theil hierbei verändert (*Dumas*). Nach *Bonastre* ist es zum Theil in weifsen Kristallen sublimirbar. Es ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und Aether löslich. In Schwefelsäurehydrat löst es sich in der Kälte mit rother Farbe, beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Schwärzung ein, Zusatz von Wasser zu der rothen Lösung fällt rothe Flocken. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Caryophillin in eine harzartige Substanz; es ist in wässerigen Alkalien in der Wärme etwas löslich.

Nach der von *Dumas* angestellten Analyse, welche durch *Ettling* bestätigt ist, enthält das Caryophillin 79,5 — 79,10 Kohlenstoff, 10,5 — 10,46 Wasserstoff, 10 — 10,44 Sauerstoff, Verhältnisse, welche sehr nahe der Formel $C_{20}$ $H_{32}$ $O_2$, welche identisch mit der des gewöhnlichen Camphors ist, entsprechen.

*Eugenin.* Dieser Körper wurde in der Form von gelblichen perlmutterglänzenden Blättchen aus destillirtem Nelkenwasser von *Bonastre* erhalten. *Dumas* fand das Eugenin zusammengesetzt aus 72,25 Kohlenstoff, 7,64 Wasserstoff und 20,11 Sauerstoff, genau entsprechend der empirischen Formel der Nelkensäure, so wie sie von *Ettling* erhalten worden ist, $C_{24}$ $H_{30}$ $O_5$; *Dumas* berechnet diese Verhältnisse nach der Formel $C_{20}$ $H_{24}$ $O_4$, wonach sie in ihrer Zusammensetzung identisch mit der angenommenen theoretischen Formel der Nelkensäure (nach *Ettling*) ist.

## *Cocinsäure.*

Formel der wasserfreien Säure in dem Silbersalz: $C_{27}$ $H_{52}$ $O_3$ (*Bromeis*).

Formel des Cocinsäurehydrats: $C_{27}$ $H_{52}$ $O_3$ + aq.

Die Cocinsäure ist die in der Butter der Cocosnufs enthaltene kristallisirbare Säure. Man erhält die Cocosnufsbutter durch heifses Auspressen der getrockneten Mandeln, oder durch Auskochen mit Wasser. Die Cocosnufsbutter ist weifs, von Schmalzconsistenz, schmilzt bei 20 bis 22° und erstarrt bei 18°; sie besitzt einen unangenehmen Käsgeruch und ähn-

lichen Geschmack, wird leicht ranzig, und unterscheidet sich von andern Fetten durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol.

Zur Darstellung der Cocinsäure wird die Cocosbutter mit Alkali wie gewöhnlich verseift, die erhaltene Seife durch Mineralsäuren zersetzt, die abgeschiedenen fetten Säuren nach dem Erstarren zwischen Fliefspapier stark ausgeprefst, bis dieses keine flüssige fette Säure mehr aufnimmt. Der feste Rückstand wird alsdann zum zweitenmal in Natronseife verwandelt, diese in Wasser wiederholt aufgelöst, durch Kochsalz wieder abgeschieden, zuletzt durch Weinsäure zersetzt, und die abgeschiedene fette Säure so lange in Alkohol umkristallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant ist. (*Bromeis.*)

Die reine Cocinsäure ist vollkommen geruchlos, blendend weifs, sie schmilzt bei 35° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer porcellanartigen, durchaus nicht kristallinischen, an den Rändern durchscheinenden Masse; sie läfst sich ohne Veränderung destilliren. Durch Schmelzen mit Bleioxid verliert das Hydrat 4 p. c. Wasser.

Die Cocinsäure verbindet sich mit den Alkalien zu Salzen, welche den Seifen der fetten Säuren ähnlich sind. Das *cocinsaure Silberoxid* ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

*Cocinsaures Aethyloxid.* Beim Sättigen einer Auflösung von Cocinsäurehydrat in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas scheidet sich cocinsaures Aethyloxid aus. Durch Schütteln mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, Waschen mit Wasser, Destilliren oder längeres Stehen über Chlorcalcium wird dieser Aether rein erhalten. Das cocinsaure Aethyloxid ist farblos, dünnflüssig und besitzt einen angenehmen Geruch nach Aepfeln. Durch seine Analyse wurde in 100 Th. gefunden 74,88 Kohlenstoff, 12,84 Wasserstoff und 12,28 Sauerstoff. (*Bromeis.*)

## *Myristinsäure.*

Formel der Säure in dem getrockneten Baryt- und Kalisalz: $C_{28}\ H_{54}\ O_{3}$. Symb. $\overline{My}$.

Formel der kristallisirten Säure: $C_{28}\ H_{54}\ O_{3} + aq$ (*Playfair*).

Diese Säure findet sich in Verbindung mit Glyceryloxid in dem festen Theil der Muskatbutter. Die Muskatbutter, welche man durch heifses Auspressen und Auskochen des Kerns der *Myristica moschata* erhält, enthält ein röthliches, weifses, schmieriges und ein festes, weifses, kristallinisches Fett. Von ähnlichen ausgeprefsten starren Fetten unterscheidet sich die Muskatbutter leicht durch ihre vollkommene Löslichkeit in 4 Th. kochendem Alkohol, aus welcher Lösung sich beim Erkalten seidenglänzende feine Nadeln von myricinsaurem Glyceryloxid abscheiden (Myristin). Durch Behandlung mit Kalihydrat wird aus dem gereinigten Myristin myricinsaures Kali und aus diesem durch Zersetzung mit Mineralsäuren Myristinsäurehydrat gewonnen. Man reinigt sie durch häufige Kristallisationen aus Alkohol oder Aether.

Das aus Alkohol kristallisirte Myristinsäurehydrat stellt glänzendweifse Blättchen von Seidenglanz dar, es schmilzt bei 48 — 49° und erstarrt zu einer sehr deutlich kristallinischen Masse. Es ist in Alkohol leicht löslich, eben so in Aether, aus dessen gesättigter warmer Lösung der gröfste Theil des gelösten beim Erkalten kristallisirt. Die Myricinsäure wird von Salpetersäure heftig angegriffen, die hierbei ungelöste fette Säure besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der nicht mit Salpetersäure behandelten. Durch Destillation wird sie zersetzt. (*Playfair.*)

Die Verbindungen der Myricinsäure mit Alkalien zeichnen sich von andern Seifen durch ihre Löslichkeit in Alkohol aus, ihre concentrirten Auflösungen in Wasser bilden keinen Seifenleim, auch werden sie durch Zusatz von vielem Wasser nicht getrübt. (*Playfair.*)

*Myricinsaures Aethyloxid* stellt eine durchsichtige, farblose, ölartige Flüssigkeit dar von 0,864 spec. Gewicht, mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Durch die Analyse desselben wurde erhalten 74,30 — 74,34 Kohlenstoff, 12,48 — 12,34 Wasserstoff, 13,22 — 13,32 Sauerstoff, entsprechend am nächsten der Formel $2\overline{My} + \left.\begin{matrix}AeO\\aq.\end{matrix}\right\}$

*Myricinsaures Glyceryloxid. Myricin.* Zur Darstellung dieses Körpers wird Muskatbutter mit kaltem Alkohol behandelt, der unreine unlösliche Rückstand zwischen Papier geprefst, sodann in warmem Aether mehrmals gelöst, filtrirt und erkalten lassen; die ätherische Auflösung erstarrt meistens zu einem Brei von feinen Kristallen, die man sammelt, zwischen Papier prefst, so lange dieses noch flüssiges Fett annimmt, und umkristallisirt.

Das reine Myricin stellt feine seidenglänzende Nadeln dar, welche bei 31° zu einem durchsichtigen Oele schmelzen; es ist in allen Verhältnissen in heifsem Aether löslich und kristallisirt daraus beim Erkalten. In absolutem Alkohol löst es sich minder leicht. Das Myricin unterscheidet sich von ähnlichen Verbindungen des Glyceryloxids durch die Schwierigkeit, mit der es von wässerigen kaustischen Alkalien verseift wird. Nur durch Schmelzen mit Kalihydrat läfst es sich vollkommen zersetzen; dies geschieht ebenfalls durch eine anhaltende Digestion desselben mit basisch essigsaurem Bleioxid, wodurch basisches myricinsaures Bleioxid gebildet wird; in der von dem überschüssigen Bleioxid durch Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit läfst sich Glyceryloxidhydrat nachweisen. Durch trockne Destillation liefert das Myricin Acrolein, keine Fettsäure. *Playfair* erhielt in der Analyse dieses Körpers 75,55 Kohlenstoff, 12,18 — 12,22 Wasserstoff und 12,27 — 12,23 Sauerstoff. Diese Zusammensetzung läfst sich mit der angenommenen Formel des Glyceryloxids in keine Uebereinstimmung bringen, und es zeigt sich hier, wie bei allen in der Natur vorkommenden Glyceryloxidverbindungen (fetten Oelen und Fetten), dafs nemlich ihr Kohlenstoffgehalt höher ist als der Kohlenstoffgehalt der Hydrate der Säuren, was nicht der Fall seyn könnte, wenn sie mit einem Oxide verbunden wären, was 5 At. Sauerstoff enthält. Nimmt man als die wahrscheinlichste Zusammensetzung für das Glyceryloxid die Formel $C_3 H_4 O = Gly$ an, so stimmt $\overline{My} + Gly$ am nächsten mit dem erhaltenen Kohlenstoff; $2\overline{My} + Gly$ stimmt mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff eben so wie $2(\overline{My}, aq) + 2(\overline{My}, Gly)$; (*Playfair*).

Das Kalisalz enthält 17,39 Kali. Das *Barytsalz* $\overline{My}$, BaO (*Playfair*) ist weifs und unlöslich, es enthält 28,97 p. c. Baryt. Das *Silbersalz* enthält 34,67 Silberoxid (berechnet 34,32 p. c.) (*Playfair*), es löst sich in Ammoniak und kristallisirt daraus in feinen glänzenden Tafeln.

Nimmt man die Zusammensetzung der Oenanthsäure doppelt und vergleicht sie mit der der Myricinsäure, so bemerkt man, dafs die letztere 2 At. Wasserstoff mehr und 1 At. Sauerstoff weniger enthält, als die Oenanthsäure. (*Playfair.*)

## Anhang zu Myristinsäure.

Der Alkohol, womit man die Muskatbutter behandelt hat, enthält ein festes und ein flüssiges Fett, beim Abdampfen desselben erhält man eine butterartige Masse, welche, mit Wasser der Destillation unterworfen, ein flüchtiges aromatisch riechendes Oel liefert. Wird der Rückstand für sich destillirt, so geht noch etwas flüchtiges Oel über, sodann ein weifser kristallinischer, dem Paraffin ähnlicher Körper, und es bleibt in der Retorte eine kohlschwarze Substanz, die sich mit Alkali verseift, in Alkohol und Wasser mit gleicher Leichtigkeit löst. Löst man den Rückstand in schwachem Weingeist und läfst an der Luft verdampfen, so scheidet sich zuerst ein schwarzer ölartiger Körper ab, später bilden sich weifse Kristalle eines andern von sauren Eigenschaften. (*Playfair.*)

## *Palmitinsäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_{32}\,H_{62}\,O_3$ }
Formel des Hydrats der Palmitinsäure: $C_{32}\,H_{62}\,O_3 + aq$ } (*Fremy, Stenhouse*).

Entdeckt von *Fremy* in der Palmbutter.

Zur Darstellung der Palmitinsäure wird die im Handel vorkommende Palmbutter durch ätzende Alkalien verseift und die gebildete Seife mit Weinsäure oder Salzsäure zersetzt. Das abgeschiedene Gemenge von Palmitin- mit Oelsäure wird in heifsem Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten Palmitinsäurehydrat abscheidet. Die gebildeten Kristalle werden zwischen Fliefspapier geprefst und wiederholt aus Alkohol kristallisirt, bis sich ihr Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Sie kann auch durch Behandlung des Palmöls vermittelst Schwefelsäurehydrat erhalten werden. (*Fremy.*)

Das Palmitinsäurehydrat kristallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern und ist der äufseren Beschaffenheit nach von dem Hydrate der Margarinsäure nicht zu unterscheiden, auch besitzt es genau den nemlichen Schmelzpunkt wie dieses (60°).

In den Lösungen der kohlensauren Alkalien löst sich das Palmitinsäurehydrat zu durchsichtigen Seifenleimen auf, aus denen man nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit kochendem Alkohol neutrale palmitinsaure Alkalien erhält. Die Lösungen der letzteren mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, geben dicke weifse Niederschläge von palmitinsaurem Silberoxid, welches trocken vom Lichte nicht geschwärzt wird und im Mittel 31,2 (*Fremy*), 31,45 (*Stenhouse*) Silberoxid enthält. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht der Säure zu 3165. Das Hydrat gab bei der Analyse (*Stenhouse*) 75,46 — 75,69 Kohlenstoff und 12,41 — 12,51 Wasserstoff. *Fremy* erhielt 75,1 Kohlenstoff und 12,4 — 12,5 Wasserstoff. Die wasserfreie Säure im Silbersalz gab 78,08 — 78,19 Kohlenstoff, 12,4 — 12,5 Wasserstoff, was mit oben angegebener Formel sehr nahe übereinstimmt.

| Wasserhaltige Säure. | | | | Wasserfreie Säure. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32 At. | Kohlenstoff | 2446 | — 75,37; | 32 At. | Kohlenstoff | 2446 | — 78,08 |
| 64 — | Wasserstoff | 399 | — 12,40; | 62 — | Wasserstoff | 387 | — 12,35 |
| 4 — | Sauerstoff | 400 | — 12,23; | 3 — | Sauerstoff | 300 | — 9,57 |
| Palmitinsäurehydrat | | 3245 | 100,00; | Palmitinsäure | | 3133 | 100,00 |

*Fremy* beobachtete, dafs wenn das Palmitinsäurehydrat auf 300° erhitzt wird, dafs es aus Alkohol nicht mehr in Blättern, sondern warzenförmig ohne Aenderung der Zusammensetzung kristallisirt. Das Palmitinsäurehydrat ist destillirbar, nach *Fremy* ohne Zersetzung (?); die destillirte Säure ist durch ein Oel verunreinigt, von dem sie durch Behandlung mit Alkohol getrennt werden kann; *Fremy* erhielt bei ihrer Analyse 75,38 Kohlenstoff und 12,90 Wasserstoff (demnach 1 Aeq. Wasserstoff mehr als in der nicht destillirten Säure).

Durch Chlor wird die Palmitinsäure in der Wärme zersetzt und, je nach der Dauer der Behandlung, ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Die erhaltenen Produkte sind mehr oder weniger flüssig, sie besitzen die Eigenschaften einer Säure, verbinden sich mit Alkalien zu neutralen Gemischen, in denen das Chlor der Säure durch das Alkali nicht eliminirt ist.

*Palmitin. Palmitinsaures Glyceryloxid. Margarin* von *Pelouze* und *Boudet*. Wird die Palmbutter zur Abscheidung der flüssigeren Gemengtheile zwischen Leinwand geprefst, der Rückstand sechs- bis siebenmal mit siedendem Alkohol behandelt, so bleibt Palmitin ungelöst zurück; behandelt man das Ungelöste mit warmem Aether und filtrirt, so bleiben die Unreinigkeiten zurück, und es setzen sich beim Erkalten des Aethers Kristalle von Palmitin ab, die man zwischen Fliefspapier prefst und durch Wiederholung dieses Verfahrens reinigt. Das reine Palmitin ist glänzend weifs, kristallinisch, es ist sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, in

jedem Verhältnifs in heifsem Aether und kristallisirt daraus in sehr feinen microscopischen Kristallen. Es schmilzt bei 48° und gesteht beim Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse, welche keine Spur von Kristallisation zeigt; das erstarrte Palmitin ist hart, zu Pulver zerreiblich, es liefert beim Verseifen Palmitinsäure, welche bei 60° schmilzt. Die Analyse dieses Körpers lieferte *Stenhouse* 76,58—76,78 Kohlenstoff, 11,99—12,29 Wasserstoff, welche Verhältnisse mit der Formel $C_{35}$ $H_{66}$ $O_4$ übereinstimmen. Diese Formel giebt 76,73 Kohlenstoff und 11,80 Wasserstoff. Das Palmitin besteht hiernach aus 1 At. wasserfreier Palmitinsäure $C_{32}$ $H_{62}$ $O_3$, verbunden mit $C_3$ $H_4$ O. Die letztere Formel drückt aus ein halbes Atom wasserfreies Glyceryloxid, minus 3 Atomen Wasser $\frac{C_6 H_{14} O_5 - H_6 O_3}{2}$.

Bei der Destillation liefert das Palmitin Akrolein, aber keine Fettsäure. Das rohe Palmöl giebt letztere in reichlicher Menge, was beweist, dafs es Oelsäure enthält.

## Cetylsäure.

Syn.: *Aethalsäure.* Symb.: $\overline{Cet}$.

Formel und Zusammensetzung identisch mit Palmitinsäure.

*Bildung.* Die empirische Formel des Cetyloxidhydrats ist $C_{32}$ $H_{68}$ $O_2$, die des Hydrats der Cetylsäure $C_{32}$ $H_{64}$ $O_4$. Bei der Bildung der letzteren sind demnach 2 Aeq. Wasserstoff des Cetyloxidhydrats ausgetreten und ersetzt in der Cetylsäure durch 2 Aeq. Sauerstoff; der letztere stammt von dem Wasser des Kalihydrats und es müssen demnach 4 Aeq. Wasserstoff (zwei aus dem Cetyloxidhydrat und 2 von dem zersetzten Wasser) frei werden. (*Dumas & Stass.*)

Entdeckt von *Dumas* und *Stass.* (Siehe Cetyloxidhydrat.)

Wenn man einen Theil Cetyloxidhydrat (Aethal) mit sechs Theilen eines der Glühhitze ausgesetzten Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und gepulvertem Kalk bei einer Temperatur von 210 bis 220° erhitzt, so entwichelt sich reines Wasserstoffgas und es entsteht Cetylsäure, die sich mit dem Alkali verbindet. Bei Zusatz von Wasser löst sich cetylsaures Kali, nebst etwas Cetyloxidhydrat auf. Die Auflösung versetzt man im concentrirten Zustande mit Kochsalz, wo sich cetylsaures Alkali in Gestalt einer festwerdenden Seife abscheidet; sie wird wiederholt in Wasser gelöst und ausgesalzen, bis die wässerige Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Die erhaltene Seife wird zuletzt in reinem Wasser gelöst, die Auflösung mit einem Barytsalz gefällt, der erhaltene Niederschlag getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen, wo sich das beigemischte Aethal löst. Aus der rückständigen Barytverbindung scheidet man die Säure durch Behandlung in der Wärme mit verdünnter Salzsäure. Durch Auflösung in Aether wird sie rein erhalten. Die Cetylsäure ist fest, farb- und geruchlos, leichter als Wasser, sie gesteht im geschmolzenen Zustande bei 55° in glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Aether. Sie destillirt ohne Rückstand.

*Cetylsaures Kali.* $\overline{Cet}$, KO (*Dumas & Stass*). Dieses Salz ist weifs, perlmutterglänzend, seine concentrirte Auflösung in Wasser wird durch Zusatz von viel Wasser zersetzt, es löst sich nicht in Aether.

*Cetylsaures Natron* kristallisirt in grofsen perlmutterglänzenden Blättern.

## Margarinsäure.

Symbol der wasserfreien Säure: $\overline{Mr}$.

Symbol des Hydrats: $\overline{Mr}$, 2aq. Ueber die Zusammensetzung s. S. 950. Entdeckt von *Chevreul.* Entsteht durch trockne Destillation des Talgs und der Talgsäure.

§. 176. Man erhält Talgsäurehydrat mit seinem gleichen Gewichte Salpetersäure von 32° B. einige Minuten im Sieden, läfst die Flüssigkeit nach erfolgter Einwirkung erkalten, prefst die auf der Oberfläche schwimmende feste fette Säure zwischen trocknem Papier und reinigt sie durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol, bis ihr Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Der Niederschlag, den man durch Fällung von Olivenöl- oder Menschenfettseife durch essigsaures Bleioxid erhält, hinterläfst nach seiner Behandlung mit kaltem oder kochendem Aether reines margarinsaures Bleioxid, aus dem man die Margarinsäure leicht durch Erhitzen mit einer verdünnten Mineralsäure abscheiden kann. Ebenso aus reinem margarinsaurem Kalk. (Siehe dieses Salz.)

§. 177. Die Margarinsäure besitzt in ihrem Ansehen und ihren Eigenschaften im Allgemeinen eine grofse Aehnlichkeit mit Talgsäure. Die Hauptverschiedenheit in beiden liegt in ihrem Schmelzpunkt und ihrer Zusammensetzung. Sie schmilzt bei 60°. Eine eben so grofse Aehnlichkeit besitzen die margarinsauren Salze mit den talgsauren.

Das *margarinsaure Aethyloxid*, $\overline{\text{Mr}}$, 2AeO (*Varrentrapp*), erhält man durch Sättigung einer Auflösung von Margarinsäurehydrat in Alkohol und Entfernung der Salzsäure durch Waschen mit siedendem Wasser; es wird durch kohlensaure und reine Alkalien, so wie durch Destillation zersetzt und schmilzt bei 22°. (*Varrentrapp.*)

Zur Darstellung des margarinsauren Kali's und Natron's werden die durch Behandlung mit Kali- oder Natronhydrat zur völligen Auflösung gebrachten Fette des Menschen, der Gans oder von Olivenöl durch Säuren zersetzt, wo sich Gemenge von Margarin- und Oelsäure ausscheiden. Nach dem Gestehen und Auswaschen erhitzt man sie mit dem achtfachen Gewichte Wasser und setzt so lange reine Kali- oder Natronlösung zu, bis völlige Auflösung erfolgt ist, sie wird alsdann mit ihrem 50fachen Volum Wasser gemischt, wodurch saures margarinsaures Kali oder Natron gefällt werden. Werden diese beiden Salze mehrmals auf die nemliche Weise wie die unreine Söure in Auflösung gebracht und durch Wasser gefällt, so erhält man sie frei von Oelsäure.

Unterwirft man Talgsäurehydrat, Hammel- oder Ochsentalg der trocknen Destillation, so verwandelt sich die Talgsäure in ein Gemenge von Margarinsäure mit mehreren andern nicht sauren, fetten Körpern. Löst man die erste Hälfte des übergehenden Destillats in schwacher Kalilauge auf, fällt diese Auflösung mit Chlorcalcium und behandelt den wohlgewaschenen und getrockneten Niederschlag wiederholt mit frischem Aether, bis ein Tropfen davon verdampft keinen Rückstand mehr hinterläfst, so bleibt *reiner margarinsaurer Kalk* zurück.

*Margarinsaures Glyceryloxid* ist in reinem Zustande unbekannt, es findet sich in dem Menschenfett und dem Olivenöl in Verbindung oder gemengt mit ölsaurem Glyceryloxid. Bei der Auflösung von Menschenfett in kochendem Alkohol erhielt *Chevreul* nach dem Erkalten weifse Gruppen von geringem Glanze, welche, durch neue Kristallisationen aus Alkohol gereinigt, leicht schmelzbar sind und bei 41° erstarrten, wobei die Temperatur des flüssigen Theils auf 49° stieg. Dieses Margarin kristallisirt in feinen Nadeln, in Masse erstarrt von glatter Oberfläche. Zerlegt sich bei der trocknen Destillation. 100 Theile Alkohol lösen 21,5 Margarin, in der Kälte Kristalle absetzend. Leicht in Aether löslich. Beim Verseifen desselben erhielt *Chevreul* ein Gemenge von Oelsäure mit Margarinsäure,

welches bei 51° schmolz. Der bei niederer Temperatur kristallisirende Bestandtheil des Olivenöls ist nach *Pelouze* und *Boudet* eine chemische Verbindung von margarinsaurem und ölsaurem Glyceryloxid. Wenn die bei 3 — 4° gestandene feste Masse durch Pressen zwischen Papier von allem Flüssigen befreit ist, kann man sie durch Auflösung und Kristallisation aus Alkohol rein erhalten; sie schmilzt bei 20° (*Pelouze* und *Boudet*), bei 22° (*Saussure*); von 0,968 spec. Gewicht. Nach *Saussure* enthält es in 100 Theilen: Kohlenstoff 82,170, Wasserstoff 11,232, Sauerstoff 6,302.

## *Margarinsaures Kali.*

*Saures margarinsaures Kali.* $\overline{Mr}$, KO, $H_2O$ (*Chevreul*). Kleine Blättchen, von geringerem Glanz wie beim entsprechenden talgsauren Salze; kaltes und siedendes Wasser entziehen ihm eine Spur Kali; fällt man seine weingeistige Lösung mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag, der nur 7,8 p. c. Kali enthält.

*Neutrales margarinsaures Kali.* $\overline{Mr}$, 2KO (*Chevreul*). Scheidet sich aus der weingeistigen Lösung in Schuppen ab, von geringerem Glanz als das talgsaure Kali. Aus einer heifsen Auflösung von gleichen Theilen Margarinsäurehydrat und Kali in 5 Th. heifsem Wasser setzt sich das Salz in Krümchen ab. 100 Theile des trocknen Salzes nehmen aus feuchter Luft 55 Th. Wasser auf, 1 Th. bildet mit 10 Wasser einen durchscheinenden zähen Schleim, bei 70° durchsichtig werdend, diese Auflösung zerlegt sich theilweise beim Erkalten, indem sich saures Salz abscheidet. Zusatz von viel Wasser zerlegt das Salz ähnlich wie das neutrale talgsaure Kali. Beide sind leicht in Weingeist löslich.

Die Eigenschaften des sauren und neutralen margarinsauren *Natrons*, des margarinsauren *Baryts*, *Strontians* und *Kalks* sind denen der correspondirenden talgsauren Salze sehr ähnlich.

Die Margarinsäure bildet mit Bleioxid ein *saures*, *neutrales* und *basisches* Salz; das saure Salz schmilzt bei 75°, das neutrale bei 106 — 112°, das basische bei 120°; die drei Bleisalze lösen sich in Terpentin- und Steinöl, das saure und neutrale Salz löst sich in 30 — 40 Th. Alkohol.

## *Talgsäure.*

*Zweibasische Säure.* Ueber die Zusammensetzung der Talgsäure siehe S. 950. Symb.: $\overline{St} + 2aq$.

Von *Chevreul* 1811 entdeckt.

*Vorkommen:* Vorzugsweise in den festen und weichen thierischen und vegetabilischen Talgarten, in der Galle vieler Thiere, meistens in Verbindung mit Glyceryloxid (Glycerin).

§. 178. *Darstellung:* Die im Handel vorkommende Talgsäure wird durch häufige Kristallisationen aus Alkohol von beigemengter Oel- und Margarinsäure befreit, der Schmelzpunkt der reinen Talgsäure (70 — 75°) zeigt, ob diese Reinigung weit genug getrieben wurde. Man kann sie ferner erhalten durch Zersetzung des sauren talgsauren Kali's oder der gewöhnlichen Talgseife durch Erhitzen mit Salzsäure, indem man wie vorher die abgeschiedene unreine Talgsäure durch Auflösung in siedendem Alkohol und häufige Kristallisationen von den sie begleitenden löslicheren Säuren trennt.

Die im Handel vorkommende zur Fabrikation der Stearinkerzen dienende Talgsäure wird aus dem talgsauren Kalk

durch Zersetzung mit verdünnter heifser Schwefelsäure abgeschieden und durch vorsichtiges Pressen zwischen erwärmten Platten von der Oelsäure getrennt. Die erhaltenen festen weifsen Kuchen von Talgsäure enthalten nur geringe Mengen von Oelsäure und Margarinsäure.

Man kann auch Talg mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure sorgfältig mischen und durch Schmelzen der erhaltenen Masse in heifsem Wasser, welches schwefelsaures Glyceryloxid aufnimmt, unreine Talgsäure erhalten. In Verbindung mit Oelsäure scheidet sie sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf der Oberfläche ab und wird durch vorläufiges Pressen im erwärmten Zustande von dem gröfsten Theil der Oelsäure und sodann durch Kristallisation aus Alkohol vollkommen gereinigt.

**§. 179.** *Eigenschaften:* Gesteht nach dem Schmelzen zu einer aus glänzenden weifsen Nadeln bestehenden Masse, welche fettig anzufühlen, pulverisirbau und unlöslich in Wasser ist. Aus Alkohol kristallisirt, in welchem sie in allen Verhältnissen in der Wärme löslich ist, stellt sie perlmutterglänzende Blätter und Nadeln dar; geschmolzen ist ihr spec. Gewicht 0,854, im festen Zustande 1,01 (*Saussure*). Schmilzt bei 75° und gesteht bei 70° (*Chevreul*). Löslich in ihrem gleichen Gewicht Aether und in ihrem gleichen Gewicht Weingeist von 0,727 spec. Gewicht. Sie ist geschmack- und geruchlos, röthet im geschmolzenen Zustande und in der weingeistigen Auflösung das Lackmuspapier. An der Luft erhitzt verbrennt sie wie Wachs.

Durch trockne Destillation zerlegt sie sich in Margarylsäure und Margaryloxid. Durch Behandlung mit Salpetersäure in der Wärme wird sie zersetzt, bei der ersten Einwirkung in Margarylsäure, bei fortgesetztem Kochen bis zur völligen Auflösung in Korksäure und Bernsteinsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung löst sich die Talgsäure bei sehr gelinder Erwärmung ohne Färbung auf; Zusatz von Wasser fällt hieraus die Talgsäure in weifsen Flocken. Beim Erwärmen der schwefelsauren Auflösung scheidet sich auf der Oberfläche eine Verbindung ab, welche bei 44° gesteht, die untere Schicht setzt bei gewöhnlicher Temperatur Talgsäure in concentrisch gruppirten Nadeln ab.

## *Talgsaure Salze.*

**§. 180.** Die Talgsäure als zweibasische Säure bildet zwei Reihen von Salzen; in der einen Reihe sind die beiden als Hydratwasser aufgeführten Atome Wasser vertreten durch 2 Aequivalente Metalloxid,

$\overline{St} + 2MO$. Allgemeine Formel der neutralen talgsauren Salze.

In der andern Reihe ist nur 1 At. Wasser ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid

$\overline{St} + \left.\begin{matrix}MO\\H_2O\end{matrix}\right\}$ Formel der sauren talgsauren Salze.

Die Talgsäure zerlegt in der Kälte die kohlensauren Alkalien zur Hälfte, es entsteht doppelt kohlensaures und doppelt talgsaures Alkali; in der Wärme wird die Kohlensäure vollständig ausgetrieben.

Die neutralen talgsauren Alkalien sind in 10—20 Theilen heifsem Wasser ohne Veränderung löslich, durch Zusatz von vielem Wasser zu einem aufgelösten neutralen talgsauren Alkali wird hingegen Zersetzung bewirkt, es scheidet sich saures Salz ab und die Flüssigkeit wird stark alkalisch, diese Zersetzung tritt theilweise beim Erkalten einer heifsen Auflösung in wenig Wasser ein und sie nehmen in diesem Falle eine dicke brei- oder gallertartige Beschaffenheit an.

Die weingeistige Auflösung der sauren talgsauren Salze röthet die Lackmustinktur; setzt man dieser Flüssigkeit Wasser zu, so verschwindet die Röthung und sie nimmt wieder eine blaue Farbe an (*Chevreul*).

Alle löslichen talgsauren Alkalien zerlegen sich mit den Salzen der andern Metalloxide, indem theils saure, theils neutrale unlösliche talgsaure Verbindungen der letzteren gebildet werden.

Die verdünnten Mineralsäuren zerlegen die talgsauren Salze mit alkalischen Basen in der Wärme vollkommen unter Abscheidung reiner Talgsäure.

### *Talgsaures Ammoniumoxid.*

Formel: $\bar{St}, 2AdH_4O$ (*Chevreul*). Das Talgsäurehydrat absorbirt ohne Abscheidung von Wasser 2 Aeq. Ammoniak im Gaszustande, es entsteht eine weifse feste geruchlose Verbindung, die in der Wärme Ammoniak verliert und zu saurem Salze wird; sie ist in ammoniakhaltigem heifsem Wasser löslich, beim Abkühlen tritt Zersetzung ein, indem sich Kristalle von saurem talgsaurem Ammoniumoxid ($\bar{St}, AdH_4O, aq$) in perlmutterglänzenden Blättchen abscheiden.

### *Talgsaures Aethyloxid.*

Formel: $\bar{St}, \left.\begin{matrix}AeO\\aq\end{matrix}\right\}$ (*Redtenbacher*); $\bar{St}, 2AeO$ (*Lassaigne*). Beim Kochen und Erhitzen einer Auflösung von 1 Th. Talgsäurehydrat in 4 Th. Weingeist von 90 p. c. und 4 Th. Schwefelsäurehydrat scheidet sich nach 20—25 Minuten auf der Oberfläche der Flüssigkeit talgsaures Aethyloxid in Gestalt eines farblosen Oeles ab, welches beim Erkalten erstarrt. Durch fortgesetztes Schmelzen in zu erneuerndem heifsen Wasser, bis alle saure Reaction verschwunden ist, erhält man es rein. Beim Sättigen einer Auflösung in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas scheidet sich saures talgsaures Aethyloxid ab (*Redtenbacher*).

*Eigenschaften:* Weifse, feste, dem gebleichten Wachse ähnliche Masse, geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, schmilzt bei 30—31°, siedet bei 165°, wobei es sich vollständig zersetzt. In Wasser unlöslich und beim Kochen damit unzersetzbar, löslich in Alkohol und daraus in feinen weifsen seidenglänzenden Nadeln kristallisirbar, sehr löslich in Aether. Durch Kochen mit wässerigen Alkalien wird es zersetzt.

### *Talgsaures Methyloxid.*

Formel: $\bar{St}, 2MeO$ (*Lassaigne*). *Darstellung:* 1 Theil Talgsäure, 2 Th. Methyloxidhydrat und 2 Th. concentrirte Schwefelsäure werden 30—40 Minuten lang im Sieden erhalten, wonach sich die Verbindung auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet.

*Eigenschaften:* Bei gewöhnlicher Temperatur stellt das talgsaure Methyloxid eine schwach gelbliche, halbdurchsichtige, kristallinische Masse dar, welche bei 85° schmilzt, leichter als Wasser und darin unlöslich ist; durch Alkalien wird es zersetzt.

### *Talgsaures Glyceryloxid, saures.*

Formel: $St_2$, GlyO + 2aq (*Pelouze & J. L.*).

*Synonyme:* Reiner Talg, Stearin.

Bestandtheil der meisten sogenannten Talgarten.

§. 181. *Darstellung:* Am leichtesten und reinsten erhält man diese Verbindung, wenn reiner Hammelstalg im Wasserbade geschmolzen und dann das 8- bis 10fache Volum Aether zugesetzt und dem Erkalten überlassen wird, wo die Flüssigkeit meistens zu einem festen Brei von Kristallen erstarrt; er wird ausgeprefst und mit Aether ausgewaschen.

§. 182. *Eigenschaften:* Das erhaltene talgsaure Glyceryloxid stellt im trocknen Zustande weifse perlmutterglänzende, feine, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, welche sich weich aber nicht fettig anfühlen; es schmilzt bei 60 bis 62° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten eine feste, pulverisirbare, nichtkristallinische Masse darstellt. Das talgsaure Glyceryloxid löst sich nicht im Wasser, in 6—7 Theilen siedendem Alkohol, weniger leicht in wasserhaltigem. Bei dem Erkalten der alkoholischen Auflösung setzt sich beinahe alles Aufgelöste in weifsen Flocken wieder ab. Siedender Aether löst die Verbindung in grofser Menge, in der Kälte bleibt nur $1/_{225}$ in Auflösung.

Für sich im leeren oder lufterfüllten Raume der Destillation unterworfen erhält man Zersetzungsprodukte des Glyceryloxids und im Destillate ein Gemenge von Margarinsäure mit Margaron.

Durch Salpetersäure erleidet das saure talgsaure Glyceryloxid eine ähnliche Zersetzung wie die Talgsäure und das Glyceryloxid für sich; mit concentrirter Schwefelsäure gemischt entsteht unter Färbung saures schwefelsaures Glyceryloxid unter Abscheidung der Talgsäure.

Das saure talgsaure Glyceryloxid besitzt schwach saure Eigenschaften, es zersetzt in der Kälte die löslichen kohlensauren Alkalien; eine Auflösung desselben in Aether, der man soviel Alkohol zusetzt bis sie anfängt sich zu trüben, wird sogleich klar, wenn eine weingeistige Auflösung von Kali damit gemischt wird; dampft man diese Flüssigkeit ab, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, in der sich feine nadelförmige Kristalle bilden. Zusatz von Säuren scheidet hieraus unverändertes saures talgsaures Glyceryloxid ab.

Mit kaustischen Alkalien bis zur Auflösung gekocht wird die Verbindung zersetzt, es entsteht talgsaures Alkali unter Abscheidung von Glyceryloxidhydrat (Glycerin, Oelsüfs). Aus 100 Theilen saurem talgsaurem Glyceryloxid, welches bei 44° schmolz, erhielt *Chevreul* 102,6 Talgsäurehydrat und Glyceryloxidhydrat zusammen; das Gewicht des letzteren betrug 8 Theile. Die von *Chevreul* erhaltene Talgsäure schmolz bei 54° und enthielt alle noch eingemischte fremde Säuren. Wenn bei dieser Zersetzung 3 At. Wasser aufgenommen werden, wovon 2 At. von der

Hälfte der Talgsäure gebunden werden, und das dritte Atom sich mit Glyceryloxidhydrat vereinigt, so sollte man der Rechnung nach erhalten 102,3 an Gesammtgewicht aller Produkte und 7,9 Glyceryloxidhydrat.

Das aus Alkohol kristallisirte saure talgsaure Glyceryloxid hält auch nach langem Schmelzen Alkohol zurück (*Saussure*); es löst etwas Phosphor und Schwefel, reichlich die Benzoesäure auf; es ist in Holzgeist und Aceton und flüchtigen und fetten Oelen löslich.

Das talgsaure Glyceryloxid constituirt in Verbindung mit ölsaurem Glyceryloxid den festen Theil der Kakaobutter (*Pelouze & Boudet*).

## *Talgsaures Kali.*

*Saures.* $\overline{St}$, KO, aq (*Chevreul*). *Darstellung:* Man vermischt die Lösung von 1 Theil neutralem talgsaurem Kali mit 1000 Theilen kaltem Wasser, wo sich saures talgsaures Kali niederschlägt, was nach dem Auswaschen und Trocknen durch Auflösung in siedendem Weingeist und Erkalten rein erhalten wird.

*Eigenschaften:* Weifse, perlglänzende, geruch- und geschmacklose, zart anzufühlende Blättchen, bei 100° weich werdend ohne zu schmelzen, sehr wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Weingeist und daraus ohne Veränderung kristallisirend. Seine Auflösung in Alkohol röthet nicht Lackmus und hat keine Wirkung auf Hämatin. Zusatz von wenig Wasser bewirkt bei ersterem eine saure, bei letzterem eine alkalische Reaction.

Die Einwirkung von heifsem Wasser auf dieses Salz ist nicht minder bemerkenswerth; 1000 Th. siedendes Wasser bilden mit 1 Th. saurem talgsaurem Kali eine trübe, schleimige, milchähnliche Flüssigkeit, welche bei 75° durchscheinend und dünnflüssig, bei 67° durchscheinende Flocken und von 59—26° perlmutterglänzende Blättchen fallen läfst. Nach dem völligen Erkalten besitzt die wässerige Flüssigkeit eine alkalische Reaction; hierbei zerlegen sich drei Atome saures Salz 3($\overline{St}$, KO, aq) in 1 At. neutrales talgsaures Kali $\overline{St}$, 2KO, was sich löst, und in 1 At. doppelt talgsaures Kali 2$\overline{St}$, KO, 3aq, was in der Lösung suspendirt bleibt. Beim Erkalten der Lösung des neutralen Salzes scheidet sich saures talgsaures Kali ab, indem die Hälfte seiner Basis im Wasser gelöst bleibt. Das nach dem Erkalten der Lösung des sauren talgsauren Kali's in siedendem Wasser erhaltene Gemenge von doppelt und saurem talgsaurem Kali enthält auf 100 Talgsäure 6,18 Kali, es schmilzt unter 100° und gesteht bei 70 bis 71° zu einer durchscheinenden wachsähnlichen Masse, welche an siedendes Wasser durch weitere Zersetzung des beigemengten sauren talgsauren Kali's ($\overline{St}$, KO, aq) reines doppelt talgsaures Kali 2$\overline{St}$, KO, 3aq abgiebt, was auf 100 Säure 4,47 Kali enthält, in der Wärme zu einem farblosen Oele schmilzt, welches zu einer weifsen mit Wasser aufschwellenden Masse erstarrt (*Chevreul*).

Siedender Aether entzieht dem sauren talgsauren Kali ein Drittel Talgsäure, neutrales Salz hinterlassend; seine Auflösung in Alkohol zerlegt sich durch Wasserzusatz ähnlich wie durch siedendes Wasser.

*Neutrales.* $\overline{St}$, 2KO (*Chevreul*). *Darstellung:* Aus einer Auflösung von gleichen Theilen Talgsäure und Kalihydrat in 10 Th. heifsem Wasser scheidet sich beim Erkalten neutrales talgsaures Kali in weifsen undurchsichtigen Krümchen ab; durch Pressen zwischen Fliefspapier, Auflösen in 18 Th. heifsem Weingeist von 0,821, Erkalten, Sammeln des Absatzes auf einem reinen Filter und Auswaschen mit kaltem Weingeist erhält man es rein.

*Eigenschaften:* Aus Weingeist kristallisirt stellt es glänzende, zart anzufühlende Nadeln, Schuppen und Blättchen dar, von schwach alkalischem Geschmack. Das trockne Salz absorbirt an feuchter Luft 10 p. c.

Wasser; es bildet mit 10 Theilen kaltem Wasser einen undurchsichtigen Schleim, der bei 99° schmilzt und beim Erkalten perlglänzend wird; löst sich in 25 Th. siedendem Wasser, leichter in alkalischem. Aus der siedend gesättigten alkalischen Lösung scheidet sich bei Zusatz von Chlorkalium alles neutrale talgsaure Kali in Gestalt eines undurchsichtigen Schleims ab, der zu einer festen Seife gesteht. Wird die alkalische heifs gesättigte Lösung mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt, so scheidet sich alle Talgsäure als neutrales talgsaures Natron in Gestalt einer nach dem Erkalten harten Seife ab.

Eine gesättigte Lösung des Salzes in 100 heifsem Wasser wird beim Erkalten theilweise zersetzt, indem $\frac{1}{4}$ der Basis im Wasser gelöst bleibt und ein Gemenge von neutralem und saurem Salze auskristallisirt; bei mehr Wasser ist die Zersetzung des neutralen Salzes vollkommen, mit 1000 siedendem oder 5000 kaltem Wasser behandelt bleibt die Hälfte des Kali's in der Auflösung und alle Talgsäure als saares talgsaures Kali nach dem Erkalten ungelöst.

Das neutrale Salz löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Weingeist, nach dem Erkalten gallertartig erstarrend. Kochender Aether ist ohne Wirkung darauf (*Chevreul*).

## *Talgsaures Natron.*

*Saures.* $\overline{St}$, NaO, aq (*Chevreul*). *Darstellung:* Eine Auflösing von 1 Th. neutralem talgsaurem Natron in 2000 Th. siedendem Wasser läfst man erkalten, sammelt und behandelt die gebildeten Kristalle wie bei der Darstellung des sauren talgsauren Kali's.

*Eigenschaften* wie die des sauren talgsauren Kali's.

*Neutrales.* Man verfährt mit 20 Th. Talgsäure, 13 Natron und 300 Wasser auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung des neutralen talgsauren Kali's.

*Eigenschaften:* Glänzende geruch- und geschmacklose Blättchen oder durchscheinende harte Seife, welche an feuchter Luft 7,5 p. c. Wasser anzieht; löst sich höchst wenig in kaltem Wasser und wird von heifsem bei weitem weniger leicht zersetzt als das Kalisalz; giebt mit 10 Theilen Wasser eine dicke beinahe durchsichtige Lösung, die bei 62° zu einer weifsen festen Masse gesteht; löst sich in 50 Th. heifsem Wasser zu einer noch unter 100° filtrirbaren Flüssigkeit, welche mit 2000 Theilen Wasser versetzt saures talgsaures Natron in perlglänzenden Schuppen fallen läfst. Leicht und vollkommen in 20 Th. heifsem Weingeist von 0,821 löslich, die gesättigte Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden, durch die Bildung glänzender Kristalle undurchsichtig werdenden Gallerte (Sternchen im Opodeldok). Kochender Aether hat keine Wirkung auf das Salz (*Chevreul*).

*Talgsauren Baryt* $\overline{St}$, 2BaO, *talgsauren Strontian* $\overline{St}$, 2SrO, *talgsauren Kalk* $\overline{St}$, 2CaO, *talgsaures Bleioxid* $\overline{St}$, 2PbO erhält man als unlösliche, weifse, geschmacklose Niederschläge, durch Fällung von löslichen Kalk-, Baryt-, Strontian- und Blei-Salzen mit neutralem talgsaurem Kali oder Natron.

*Basisch talgsaures Bleioxid,* $\overline{St}$, 4PbO (*Chevreul*), entsteht durch Kochen von Talgsäure mit basisch essigsaurem Bleioxid oder bei Vermischung einer Auflösung von Talgsäure in Alkohol mit einer kochenden Lösung von basisch essigsaurem Bleioxid, und stellt eine bei 100° schmelzende, nach dem Erkalten durchsichtige Seife (Pflaster) dar.

*Saures talgsaures Bleioxid* bildet sich beim Zusammenschmelzen von 100 Talgsäure mit 21 Th. Bleioxid. Die Verbindung ist weifs, bei 100° schmelzbar, nach dem Erkalten durchscheinend, wird von siedendem Alkohol partiell in neutrales Salz, was zurückbleibt, und in freie Säure zersetzt.

Neutrales und saures talgsaures Bleioxid lösen sich beide in heifsem Terpentinöl vollkommen auf, die Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

### *Ueber die Zusammensetzung der Margarin- und Talgsäure.*

Nach den neuesten Untersuchungen der Margarin- und Talgsäure von *Varrentrapp*, *Redtenbacher*, *Bromeis* und *Stenhouse* ist die Zusammensetzung der ersteren:

| | | | in 100 Theilen |
|---|---|---|---|
| 68 At. Kohlenstoff | 5197,58 | — | 75,92 |
| 136 — Wasserstoff | 848,60 | — | 12,39 |
| 8 — Sauerstoff | 800,00 | — | 11,69 |
| 2 At. Margarinsäurehydrat | 6846,18 | — | 100,00 |

Die Zusammensetzung der Talgsäure stimmt mit der folgenden aufs vollkommenste überein:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 68 At. Kohlenstoff | 5197,6 | — | 77,04 |
| 136 — Wasserstoff | 848,6 | — | 12,58 |
| 7 — Sauerstoff | 700,0 | — | 10,38 |
| 1 At. Talgsäure | 6746,2 | — | 100,00 |

Die Margarinsäure verbindet sich mit Basen, indem von ihren Bestandtheilen sich die Elemente von 1 At. Wasser trennen, welches ersetzt wird durch 1 Aequivalent Basis; die Talgsäure vereinigt sich in ähnlicher Weise mit 2 Aeq. Basis.

Aus der Untersuchung der Silbersalze beider Säuren ergab sich für ihre Zusammensetzung im wasserfreien Zustande:

| | Margarinsäure, wasserfrei. | | |
|---|---|---|---|
| 68 At. Kohlenstoff | 5197,6 | — | 78,50 |
| 132 — Wasserstoff | 823,6 | — | 12,44 |
| 6 — Sauerstoff | 600,0 | — | 9,06 |
| 2 At. Margarinsäure | 6621,2 | — | 100,00 |

| | Talgsäure, wasserfrei. | | |
|---|---|---|---|
| 68 At. Kohlenstoff | 5197,6 | — | 79,70 |
| 132 — Wasserstoff | 823,6 | — | 12,63 |
| 5 — Sauerstoff | 500,0 | — | 7,67 |
| 1 At. Talgsäure | 6521,2 | — | 100,00 |

Vergleicht man den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt beider Säuren mit einander, so ergiebt sich, dafs sie einerlei Verhältnifs beider Elemente enthalten, dafs sie also nur insofern von einander abweichen, als ihr Sauerstoffgehalt ungleich ist. Als einbasische Säure betrachtet sind auf 34C + 66H in der Margarinsäure 3 Atome, auf 2(34C + 66H) sind in der Talgsäure 5 At. Sauerstoff enthalten.

Aus dieser Aehnlichkeit scheint sich ein sehr naher Zusammenhang zwischen beiden Säuren zu ergeben, sie lassen sich nemlich betrachten als Oxidationsstufen eines und desselben Radikals. Bezeichnen wir in der That die Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen $C_{34}$ $H_{66}$ mit R und nennen wir dieses Radikal Margaryl, so ist

$R + O_3$ Margarylsäure und
$2R + O_5$ Untermargarylsäure.

Diese Verhältnisse entsprechen den Oxidationsstufen des Schwefels, der Schwefelsäure und Unterschwefelsäure $SO_3$ und $S_2O_5$.

Das Verhalten der Talgsäure gegen oxidirende Mittel, gegen Salpetersäure und Chromsäure, entfernen jeden Zweifel über diesen nahen Zusammenhang; es bedarf nur einer mehrere Minuten dauernden Einwirkung der Salpetersäure auf Talgsäure, um sie unter Entwickelung von Stickoxidgas in Margarinsäure überzuführen, dasselbe geschieht, wenn sie mit

einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali in concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird; es bedarf nur, wie obige Formeln ergeben, des Hinzutretens von 1 At. Sauerstoff, um die Talgsäure in Margarinsäure überzuführen. (Siehe Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. S. 87.)

Das Verhalten der Talgsäure in der trocknen Destillation mufs als ein neuer Beweis für die Richtigkeit der obigen Zusammensetzung angesehen werden.

Nach früheren Analysen von *Chevreul* ist die Zusammensetzung der beiden Säuren folgende:

| | Wasserfreie Margarinsäure. | | Rechnung. | | Versuch (*Chevreul*). |
|---|---|---|---|---|---|
| 35 At. Kohlenstoff | 2675,222 | — | 78,67 | — | 79,053 |
| 65 — Wasserstoff | 405,583 | — | 12,26 | — | 12,010 |
| 3 — Sauerstoff | 300,000 | — | 8,07 | — | 8,937 |
| 1 At. Margarinsäure | 3380,805 | — | 100,00 | — | 100,000 |

| | Wasserfreie Talgsäure. | | Rechnung. | | Versuch (*Chevreul*). |
|---|---|---|---|---|---|
| 70 At. Kohlenstoff | 5350,444 | — | 79,963 | — | 80,145 |
| 134 — Wasserstoff | 836,126 | — | 12,574 | — | 12,478 |
| 5 — Sauerstoff | 500,000 | — | 7,630 | — | 7,377 |
| 1 At. Talgsäure | 6686,570 | — | 100,000 | — | 100,000 |

In der Analyse des Stearins (talgsauren Glyceryloxids) sind von *Pelouze* und *J. L.* in 5 Analysen erhalten worden 75,981 bis 76,60 Kohlenstoff, ferner 12,24 bis 12,37 Wasserstoff. Diese Verhältnisse entsprechen einer Verbindung von 1 At. Untermargarylsäure ($C_{68}\,H_{132}\,O_5$), 1 At. Glyceryloxid ($C_3\,H_4\,O$) und 2 At. Wasser. Diese Formel giebt 76,43 Kohlenstoff, 12,30 Wasserstoff und 12,17 Sauerstoff. Das analysirte Stearin war übrigens nicht völlig rein, indem es bei seiner Verseifung Untermargarylsäure gab, die schon bei 64—65° schmolz.

Die Atomgewichte der wasserfreien Säuren sind von *Chevreul* abgeleitet aus der Wassermenge, welche sie im Zustande des Hydrates verlieren, wenn sie mit Bleioxid zusammengeschmolzen werden, sowie aus der Zusammensetzung der sauren und neutralen Salze, die sie mit den alkalischen Basen bilden. *Chevreul* fand, dafs 0,500 Grm. Margarylsäure mit Bleioxid erwärmt 0,017 Grm. und eine gleiche Menge Untermargarylsäure ebensoviel verlor; nach diesen Bestimmungen besäfsen sie gleiches Atomgewicht. Wenn man nun erwägt, dafs ein Fehler von $\frac{1}{2}$ Milligramm Wasser mehr oder weniger das Atomgewicht dieser Säuren um $\frac{1}{34}$ erhöht oder erniedrigt, und dafs es in Folge dieses Fehlers um das Gewicht eines Atoms Sauerstoff gröfser oder kleiner wird, so läfst sich diesen Bestimmungen kein unbedingtes Zutrauen schenken.

## *Zersetzungsprodukte der Margarin- und Talgsäure durch trockne Destillation.*

Wenn man Margarin- oder Talgsäure der trocknen Destillation in Gefäfsen unterwirft, die bis zu $\frac{2}{3}$ damit angefüllt sind, so erhält man als erste Hälfte des Destillats eine feste Masse von blendender Weifse, deren Schmelzpunkt kaum um einen Grad niedriger, als der der Säuren vor der Destillation ist; die letzte Hälfte ist gewöhnlich weicher, sie ist von brennbaren Gasen begleitet, der Rückstand färbt sich zuletzt schwarz und nimmt eine theerartige Beschaffenheit an. Die Menge dieser Produkte ändert sich mit der Temperatur und der Schnelligkeit der Destillation; je langsamer die Destillation vor sich geht, je länger also die Einwirkung des Feuers dauert, desto weicher ist das erhaltene Destillat.

Aus der geringen Abnahme des Schmelzpunktes der destillirten Säuren schien hervorzugehen, dafs diese Säuren zum grofsen Theil ohne Veränderung destillirbar seien, wiewohl *Chevreul* schon beobachtete, dafs die Produkte dieser Destillationen sich in alkalischen Laugen nicht mehr

vollkommen lösen, sondern dafs ein Rückstand bleibt, welcher schmelzbar bei gewöhnlicher Temperatur, fast weifs und perlmutterglänzend ist.

Die Veränderungen, welche beide Säuren bei der trocknen Destillation erfahren, sind neuerdings von *Redtenbacher* und *Varrentrapp* einer genauen Untersuchung unterworfen worden.

Reine Talgsäure liefert ein festes weifses Destillat, was bei 69° gesteht. Die Talgsäure wird hierbei zersetzt und in ein Gemenge von reiner Margarinsäure, welche bei 60°, und von einem nicht sauren kristallinischen Produkt, was bei 77° schmilzt, verwandelt. In alkalischen Laugen lösen sich beide zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit. Wird diese mit einer Auflösung von Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag gewaschen und nach dem Trocknen mit Aether in der Kälte behandelt, so läfst dieser reinen margarinsauren Kalk zurück, und löst eine flüssige und eine feste Materie auf, welche letztere beim Verdampfen des Aethers kristallisirt. Das flüssige Produkt ist ein Kohlenwasserstoff, das feste besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des von *Bussy* beschriebenen Margarons, es schmilzt bei 77°.

Wird Talgsäure mit dem vierten Theil ihres Gewichtes gebranntem Kalk destillirt, so erhält man ein festes oder weiches Produkt, was zum gröfsten Theil aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff und einem festen kristallinischen Körper besteht, sehr ähnlich dem ebenerwähnten in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung, allein abweichend davon in seinem Schmelzpunkt. Von anhängender Säure wird dieses Produkt durch Behandlung mit Kalilauge in der Wärme, und von dem anhängenden öligen Kohlenwasserstoff durch Kristallisation aus Aether gereinigt. Werden die Produkte der Destillation der Margarinsäure und Talgsäure mit Wasser ausgekocht, so löst dieses keine bemerkliche Quantität davon auf, namentlich enthält das Destillat keine Spur Fettsäure.

## *Margaron.*

Entdeckt von *Bussy*.

Entsteht als Produkt der Destillation der Margarin- und Talgsäure für sich, oder mit Kalk; kann ebenfalls aus Hammelstalg und Ochsentalg erhalten werden.

Das Margaron ist weifs, perlmutterglänzend, leicht zu pulvern, wird beim Reiben sehr elektrisch, schmilzt und verflüchtigt sich auf einem Platinblech ohne Rückstand, in einer Retorte der Destillation unterworfen wird es zersetzt und hinterläfst Kohle, löst sich in 50 Weingeist von 36° B., in $6\frac{1}{2}$ absolutem und kristallisirt daraus beim Erkalten. Aether löst in der Wärme mehr wie $\frac{1}{5}$ seines Gewichts; es ist löslich in starker Essigsäure, Terpentinöl und fetten Oelen, und läfst sich mit Camphor in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Durch Alkalien wird es nicht verändert, beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat wird es unter Schwärzung zersetzt, wird durch Salpetersäure wenig angegriffen, und durch Chlorgas, was davon absorbirt wird, in eine farblose dickflüssige Materie verwandelt.

Aus reiner Margarinsäure und reiner Talgsäure durch Destillation ohne Kalk dargestellt ist sein Schmelzpunkt 77° (*Redtenbacher, Varrentrapp*); aus reiner Margarinsäure und aus gewöhnlicher Talgsäure durch Destillation mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Kalk erhalten, schmilzt es ebenfalls bei 77° (*Bussy*). Aus reiner Talgsäure mit Kalk erhielt es *Redtenbacher* von 82° Schmelzpunkt, welcher durch zahlreiche Kristallisationen nicht erhöht werden konnte; *Bussy* erhielt es aus Talgsäure unter denselben Umständen bei 86° schmelzend. Diese Verschiedenheit zeigt offenbar an, dafs man hierbei Körper von ungleicher Zusammensetzung erhält, wiewohl sie sich in ihren übrigen Eigenschaften nicht von einander unterscheiden lassen.

Das bei 77° schmelzende Margaron enthält nach *Bussy, Redtenbacher* und *Varrentrapp*:

| | *Bussy.* | | *Redtenbacher.* | | *Varrentrapp.* |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 83,34 | — | 83,18 | — | 82,98 |
| Wasserstoff | 13,51 | — | 13,82 | — | 13,78 |
| Sauerstoff | 3,15 | — | 3,00 | — | 3,24 |
| | 100,00 | — | 100,00 | — | 100,00 |

Auf diese Verhältnisse lassen sich zwei Formeln berechnen, welche die Bildungs- und Entstehungsweise dieser Körper gleich gut erklären. Nach der Formel $C_{33}\ H_{66}\ O$ entsteht das Margaron aus der wasserfreien Margarinsäure, von der sich die Elemente von 1 At. Kohlensäure trennen; sie giebt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 33 At. Kohlenstoff | 2522,4 | — | 83,13 |
| 66 — Wasserstoff | 411,8 | — | 13,57 |
| 1 — Sauerstoff | 100,0 | — | 3,30 |
| | 3034,2 | — | 100,00 |

Es ist erwähnt worden, dafs dieser Körper ebenfalls durch Destillation von reiner Talgsäure gebildet wird, indem diese in Margarinsäure übergeht. Während in einem Versuche *Chevreul's reine* Margarinsäure bei der Destillation nur $\frac{1}{2}$ p. c. einer in schwacher Kalilauge unlöslichen fetten Materie hinterliefs, gab ihm eine Talgsäure-haltige Margarinsäure, welche bei 56,5° schmolz, unter denselben Umständen 25 p. c. unreines Margaron. Die Bildung des Margarons nach obiger Formel läfst sich in folgender Weise versinnlichen:

4 At. Talgsäurehydrat $C_{272}\ H_{544}\ O_{28}$ geben:

$$\left.\begin{array}{lll} 6 \text{ At. Margarinsäurehydrat} & C_{204}\ H_{408}\ O_{24} \\ 1 \text{ — Wasser} & H_2\ O \\ 1 \text{ — Margaron} & C_{33}\ H_{66}\ O \\ 1 \text{ — Kohlensäure} & C\ \ O_2 \\ 1 \text{ — Kohlenwasserstoff} & C_{34}\ H_{68} \end{array}\right\} = C_{272}\ H_{544}\ O_{28}$$

Hiernach würde man von 4 At. Talgsäurehydrat = 26984 erhalten müssen 3034 Margaron (nahe an $11\frac{1}{4}$ p. c.) und 276 Kohlensäure. Nach *Chevreul's* Versuchen erhält man aus 1000 Grm. Talgsäure bei der Destillation etwa 3 Grm. Kohlensäure, wonach 26984 Talgsäure liefern würden 81 Grm. Kohlensäure. Diefs ist nur $\frac{1}{3}$ der berechneten Quantität. *Chevreul* erhielt, wie erwähnt, 25 p. c. unreines Margaron, was aus nahe gleichen Gewichtstheilen reinem Margaron und Kohlenwasserstoff besteht.

Diese Erfahrung macht eine andere Bildungsweise und Constitution des Margarons nicht unzulässig; es ist denkbar, dafs die Kohlensäure aus der Zersetzung des Margarons entsteht, in Folge welcher Kohle im Rückstande bleiben mufs, und dafs die Talgsäure bei ihrer Destillation in zwei Oxide des nemlichen Radikals, in Margarinsäure und in einen Körper $C_{34}\ H_{66}\ O$, den wir Margaryloxid nennen wollen, zerfällt. Bezeichnen wir $C_{34}\ H_{66}$ mit R, so werden 2 At. Talgsäurehydrat $R_4\ O_{10} + 4\bar{aq}$ zerfallen in

$$\begin{array}{ll} 3R + 9O + 3aq & = \text{Margarinsäure} \\ R + O & = \text{Margaryloxid} \\ \quad + aq & \\ \hline 4R + 10O + 4aq. & \end{array}$$

Zwei Atome Margaryloxid enthalten die Elemente von 1 At. Kohlensäure, 1 At. Kohle und Kohlenwasserstoff,

$$\left.\begin{array}{ll} C_{66}\ H_{132} & \\ C & \\ C & O_2 \end{array}\right\} = 2(C_{34}\ H_{66}\ O).$$

Die Zerlegung der Margarinsäure, mit oder ohne Kalk destillirt, erklärt sich hiernach eben so einfach.

2 At. Margarinsäure und 2 At. Kalk geben

| | | |
|---|---|---|
| Margaryloxid | $C_{34}\ H_{66}\ O$ | |
| 2 At. kohlens. Kalk | $C_2\ O_4$ | + 2CaO |
| 1 At. Wasser | $H_2\ O$ | |
| Polymerischen Kohlenwasserstoff | $C_{32}\ H_{64}$ | |
| | $C_{68}\ H_{132}\ O_6$ = 2 At. Margarinsäure. | |

Die Zusammensetzung des Margaryloxids würde seyn:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 34 At. | Kohlenstoff | 2598,8 — | 83,55 |
| 66 — | Wasserstoff | 411,8 — | 13,23 |
| 1 — | Sauerstoff | 100,0 — | 3,22 |
| | | 3110,6 | 100,00 |

Die Zusammensetzung der von *Redtenbacher* aus reiner Talgsäure mit Kalk erhaltenen, bei 82° schmelzenden Materie wurde gefunden:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 83,77 |
| Wasserstoff | 13,81 |
| Sauerstoff | 2,42 |

entsprechend sehr nahe der Formel:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 46 At. | Kohlenstoff | 3511,0 — | 84,17 |
| 90 — | Wasserstoff | 561,6 — | 13,44 |
| 1 — | Sauerstoff | 100,0 — | 2,39 |
| | | 4172,6 | 100,00 |

Diese Formel entspricht einer Verbindung von

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. | Margaryloxid | $C_{54}\ H_{66}\ O$ mit |
| 1 — | Kohlenwasserstoff | $C_{12}\ H_{24}$ |
| | | $C_{46}\ H_{90}\ O$ |

*Bussy* erhielt in der Analyse des von ihm *Stearon* genannten und bei 86° schmelzenden Körpers:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 84,78 |
| Wasserstoff | 13,77 |
| Sauerstoff | 1,45 |

entsprechend der Formel:

| | | | in 100 Th. |
|---|---|---|---|
| 68 At. | Kohlenstoff | 5197,6 — | 84,92 |
| 132 — | Wasserstoff | 823,6 — | 13,45 |
| 1 — | Sauerstoff | 100,0 — | 1,63 |
| | | 6121,2 | |

Diese Verbindung ist durch die Formel 2R + O (R = 34C + 66H) ebenfalls ausdrückbar.

Der ölartige Körper, welcher in *Redtenbacher's* Versuchen bei dem Auskristallisiren des Margarons im Aether zurückblieb, gab bei der Analyse in 100 Theilen 85,15 Kohlenstoff, 14,08 bis 14,18 Wasserstoff (Verlust 0,77). Die Kohlen- und Wasserstoffmengen entsprechen sehr nahe einer Verbindung dieser beiden Elemente zu gleichen Aequivalenten. Der Verlust (Sauerstoff?) rührt offenbar von eingemengtem und nicht abscheidbarem Margaron her.

## *Zersetzungsprodukte der Talgsäure und Margarinsäure durch Salpetersäure.*

Erhitzt man Talgsäurehydrat mit seinem gleichen Volum Salpetersäure von 32° B., so entstehen nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Produkte. Im Anfang bemerkt man, sobald die Mischung siedet, eine lebhafte Entwickelung von Stickoxidgas und salpetriger Säure. Läfst man die Mischung bei diesem Zeitpunkte erkalten, so scheint die Talgsäure keine

Veränderung erlitten zu haben, die Salpetersäure enthält keine bestimmbare Menge einer fremden Substanz gelöst, und die darüber schwimmende erstarrte fette Säure ist fest und kristallinisch, allein ihr Schmelzpunkt ist bei weitem niedriger als wie der der Talgsäure. Wird diese fette Säure mit Wasser mehrmals umgeschmolzen, zwischen Papier nach dem Erstarren wohl ausgeprefst und durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt, so zeigt sie alle Eigenschaften der Margarinsäure. Sie schmilzt bei 60° und besitzt in ihrem Hydrate, sowie in ihrem Silbersalze genau dieselbe Zusammensetzung wie die Margarinsäure.

Läfst man die Salpetersäure auf die aus Talgsäure erzeugte Margarinsäure, oder auf reine Margarinsäure lange einwirken, so löst sie sich nach und nach bei öfterer Erneuerung der Salpetersäure völlig auf. Die Auflösung enthält *Korksäure*, *Bernsteinsäure* und einen in Salpetersäure löslichen flüssigen ölartigen Körper.

## *Korksäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_8 H_{12} O_3$. Symb.: $\overline{Su}$.

Formel der kristallisirten Säure: $C_8 H_{12} O_3 + aq$. Symb.: $\overline{Su} + aq$ (*Bussy*, *Boussingault*, *Laurent*, *Bromeis*).

Entdeckt von *Brugnatelli* durch Behandlung des Korks mit Salpetersäure Als Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure und Olivenöl, von *Laurent*, auf Talg- und Margarinsäure von *Bromeis*.

*Darstellung.* Dampft man die Auflösung der Talg- oder Margarinsäure in Salpetersäure bis zur Hälfte ab und läfst die Flüssigkeit ruhig erkalten, so erstarrt sie nach 24 Stunden zu einer beinahe festen Masse, die man auf einem Glastrichter durch Abspülen mit kaltem Wasser einer ersten Reinigung unterwirft. Durch Auspressen und Trocknen und mehrmaliges Umkristallisiren erhält man reines Korksäurehydrat.

Aus dem Kork und der Rinde (*le tissu de l'epiderme*) von Birken-, Kirschen- und Pflaumenbäumen erhält man die Korksäure auf gleiche Weise, wiewohl minder rein und gelblich gefärbt. Durch Behandlung mit Kohlenpulver oder einfacher durch Destillation der getrockneten Säure wird sie weifs erhalten.

*Eigenschaften.* Eine heifs gesättigte wässerige Auflösung von Korksäurehydrat gerinnt zu einem körnigen Brei von feinen körnigen Kristallen, welche nach dem Trocknen ein poröses, blendend weifses Pulver darstellen; aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt sie in regelmäfsigen harten Körnern. In feuchtem, frisch aus Wasser kristallisirtem Zustande erhitzt, schmilzt sie bei 50 bis 54° (*Chevreul*, *Bromeis*), ihr Schmelzpunkt erhöht sich in dem Grade als das Wasser entfernt wird. An der Luft oder im luftleeren Raume getrocknet schmilzt sie zwischen 118 — 120°. Bei höheren Temperaturen destillirt sie ohne Veränderung in kleinen Tropfen zu einer Flüssigkeit über, welche beim Erkalten in langen eisartigen Nadeln erstarrt. Das Korksäurehydrat löst sich schwer in kaltem, in 1,87 siedendem Wasser, in 0,87 siedendem Alkohol, in 10 Th. kaltem und 6 Th. siedendem Aether; es ist löslich in fetten und flüchtigen Oelen.

## *Korksaure Salze.*

In den korksauren Salzen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch ein Aequivalent Metalloxid.

*Korksaures Aethyloxid.* $\overline{Su}$, AeO (*Laurent*, *Bromeis.*) Am einfachsten und reinsten erhält man diese Verbindung durch Sättigung einer Auflösung von Korksäure in warmem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas. Der Korksäureäther scheidet sich im Verlauf der Operation auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Durch Behandlung mit siedendem Wasser wird er von der freien Salzsäure und dem beigemengten Aethylchlorid, und durch Be-

rührung mit Chlorcalcium von dem anhängenden Wasser befreit (*Bromeis*). Man kann diese Verbindung ebenfalls durch Behandlung von Korksäure, Schwefelsäure und Alkohol darstellen (*Laurent*).

Das korksaure Aethyloxid ist farblos, sehr flüssig, ölartig, von 1,003 spec. Gewicht, von schwachem Geruch und ranzigem unangenehmen Geschmack; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol, siedet bei 260° destillirt ohne Veränderung. Durch Salpetersäure, Schwefelsäure und weingeistige Kalilauge wird es zersetzt; die Korksäure bleibt hierbei unverändert. Chlor zerlegt das korksaure Aethyloxid, in der neuen Verbindung findet sich 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt durch 1 Aeq Chlor (*Laurent*).

*Korksaures Methyloxid.* $\overline{S}u$, MeO (*Laurent*). Darstellung und Eigenschaften wie die entsprechende Aethyloxidverbindung.

Die Salze der Korksäure mit alkalischen Basen sind in Wasser löslich.

*Korksaures Ammoniak* mit den Auflösungen von Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlormagnesium vermischt, giebt keinen Niederschlag; setzt man diesen Mischungen Alkohol zu, so entsteht ein Niederschlag von korksaurem Kalk, Baryt, Strontian, welcher frischgebildet durchscheinend ist (*Laurent*, *Bromeis*).

Aus den concentrirten Lösungen der löslichen korksauren Salze fällen Mineralsäuren Korksäurehydrat. *Korksaures Silberoxid*, $\overline{S}u$, AgO, ist ein weifses unauflösliches Pulver. Bleioxid bildet mit Korksäure ein neutrales und ein basisches Salz, $\overline{S}u$, 3PbO (*Bromeis*).

## *Zersetzungsprodukte der korksauren Salze durch trockne Destillation.*

Unterwirft man korksauren Kalk mit einem Ueberschufs von Kalk der trocknen Destillation, so erhält man unter andern Produkten mehrere flüssige ölartige Körper, welche, bis zu 186° erwärmt, eine Flüssigkeit hinterlassen, die erst bei dieser Temperatur überdestillirt. Es ist in reinem Zustande farblos und flüssig bei —12° C., von stark aromatischem Geruch; es besitzt die merkwürdige Eigenschaft Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und zu einem weifsen kristallinischen Körper zu erstarren, welcher Korksäurehydrat ist. Die nemliche Umwandlung erleidet es durch Salpetersäure. Nach *Boussingault*, seinem Entdecker, wird seine Zusammensetzung durch die Formel $C_8\ H_{14}\ O$ ausgedrückt, welche mit dem spec. Gewicht seines Gases genau übereinstimmt. Korksäurehydrat und dieser flüssige Körper unterscheiden sich durch 3 Atome Sauerstoff von einander, welcher in dem ersteren mehr enthalten ist. Es ist bis jetzt nicht entschieden, ob dieser Körper als das Oxid oder die Wasserstoffverbindung eines besonderen Radikals zu betrachten ist. *Boussingault* vergleicht es mit dem Benzoylwasserstoff, seine Analyse gab übrigens anstatt 10,945 p. c. Wasserstoff, welche Quantität der Formel entspricht, nur 10,8 p. c., was es nicht unwahrscheinlich macht, dafs diese Verbindung dem wasserfreien Acetyloxid entspricht.

## *Bernsteinsäure.*

Formel der wasserfreien Säure: $C_4\ H_4\ O_3$. Symb.: $\overline{S}$.

Formel der sublimirten Säure: $2C_4\ H_4\ O_3 + aq.$ Symb.: $2\overline{S} + aq.$

Formel des Bernsteinsäurehydrats: $C_4\ H_4\ O_3 + aq.$ Symb.: $\overline{S} + aq.$

*Synonyme: Sal succini*, Bernsteinsalz.

Schon im 16ten Jahrhundert bekannt. In dem Bernstein fertig gebildet erhalten. Entsteht durch Oxidation von Talg- und Margarinsäure vermittelst Salpetersäure. In altem sehr sauer reagirendem *Ol. Cumini* erhielt

*Chevalier* (Journal de chim. med., Janv. 1828) durch Behandlung mit Bleioxid und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes eine in Wasser leicht lösliche, sublimirbare Säure, welche er für Bernsteinsäure hielt. Auch soll diese Säure nach *Unverdorben*, *Lecanu* und *Serbat* in dem Harze einiger Coniferen vorkommen.

§. 183. *Darstellung:* Die flüssigen Produkte der Destillation des Bernsteins werden mit den festen, die sich in den ersteren lösen, zusammengebracht und durch ein mit Wasser befeuchtetes Filtrum von dem beigemischten brenzlichen Oele befreit, zur Kristallisation abgedampft. Die erhaltenen Kristalle (welche zum pharmaceutischen Gebrauche dienen) sind gelb gefärbt, sie werden zur weiteren Reinigung getrocknet und in einer zu $^2/_3$ damit angefüllten Retorte einer raschen Destillation unterworfen. Im Anfange geht Wasser und ein bräunlich gefärbtes Oel über, später kommt farblose, kaum gelblich gefärbte Säure, zuletzt bleibt (von den beigemischten Unreinigkeiten) etwas Kohle. Die destillirte Säure wird zum zweitenmale in Wasser umkristallisirt. (Man kann auch eine braun oder gelb gefärbte Säure durch Behandlung ihrer wässerigen Auflösung mit Kohle oder Chlorgas farblos und rein erhalten, oder man zerlegt ihr Bleisalz durch Schwefelwasserstoffsäure, in welchem Fall das Schwefelblei als Entfärbungsmittel dient.) Die bei der Darstellung der Korksäure aus Talg- oder Margarinsäure mit Salpetersäure erhaltene Mutterlauge enthält Bernsteinsäure, verunreinigt durch Korksäure. Sie wird mit dem erhaltenen Waschwasser der Korksäure bis zur Kristallisation abgedampft, die erhaltenen getrockneten Kristalle durch Behandlung mit kaltem Aether, welcher die Korksäure leicht, die Bernsteinsäure nur wenig löst, und durch Sublimation gereinigt.

§. 184. *Eigenschaften des Bernsteinsäurehydrats:* Es kristallisirt in geruch- und farblosen Blättern oder Tafeln, oder in dreiseitigen oder rechtwinklichen Prismen mit aufgesetzten Octaederflächen, von 1,55 spec. Gewicht. Es besitzt einen sauren, etwas erwärmenden Geschmack und ist ohne Rückstand flüchtig. (Das gefärbte unreine Hydrat hinterläfst Kohle.) Unterwirft man es bei gelinder Wärme der Sublimation, so kristallisirt es in schneeweifsen Nadeln, welche auf 2 Aeq. wasserfreie Säure nur 1 Aeq. Wasser enthalten. In einer Retorte wiederholt und zwar so lange destillirt, bis sich in dem Retortenhalse kein Wasser mehr verdichtet, erhält man es wasserfrei. Durch Kristallisation aus Wasser nimmt es das Wasser wieder auf. Das Hydrat löst sich in 2 Theilen kochendem und 5 Theilen kaltem Wasser, es ist löslich in Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 180° und verliert bei 140° (Temperatur, bei welcher es sublimirt) die Hälfte seines Wassergehalts, es siedet bei 235° (*D'Arcet*). Die sublimirte Säure schmilzt bei 160° und siedet bei 242°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° und siedet bei 250° (*D'Arcet*). Die wasserfreie Säure löst sich leichter in Alkohol und Aether als das Hydrat. Durch Chlor und Salpetersäure erleidet das Bernsteinsäurehydrat keine bemerkliche Veränderung. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man Koh-

lensäure und Essigsäure (?). Mit Kalihydrat geschmolzen erhält man Oxalsäure.

Leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf Bernsteinsäurehydrat, so verbinden sich beide, es entsteht Schwefelsäurehydrat und eine neue Säure, deren Bleisalz nach der Formel $C_8 H_4 S_2 O_{10} + 4PbO$, das Barytsalz nach der Formel $C_8 H_4 S_2 O_{10} + \left.\begin{matrix}2BaO\\aq\end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt ist. Die Säure in diesen Salzen ist hiernach entstanden, indem bei der Vereinigung von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Bernsteinsäure $C_8 H_6 O_4$ die Bestandtheile von einem Atom Wasser ersetzbar geworden sind durch Bleioxid.

*Prüfung auf ihre Reinheit:* Die officinelle Bernsteinsäure mufs die angegebenen Eigenschaften besitzen; sie mufs sich beim Erhitzen unter weifsen reizenden Dämpfen, bis auf eine geringe Spur Kohliges (von Bernsteinöl herrührend), vollständig verflüchtigen, mit Kalk oder Kali zusammengerieben darf sie kein Ammoniak entwickeln. Die concentrirte wässerige Lösung darf, mit *wenig* Kali oder Chlorkalium versetzt, keinen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) bilden, mit Chlorcalcium darf sie ebenfalls keinen Niederschlag (klee- oder schwefelsauren Kalk) geben, noch den salpetersauren Baryt fällen. Zum medicinischen Gebrauch darf die Bernsteinsäure nicht völlig von Bernsteinöl befreit seyn, indem ihre Wirksamkeit mit von diesem abhängt; doch darf auch nicht zu viel damit vermengt seyn; sie mufs den Gehalt desselben durch den Geruch zu erkennen geben, übrigens aber fast weifs oder nur gelb, nicht braun gefärbt seyn.

*Anwendung:* Die Bernsteinsäure wird innerlich in Pulverform und in Lösungen gegeben, sie darf, wenn sie als freie Säure wirken soll, nicht mit Basen in Verbindung kommen.

## *Succinamid.*

Wenn man bernsteinsaures Aethyloxid in einem verschliefsbaren Gefäfse mit seinem doppelten Volum concentrirtem wässerigen Ammoniak übergiefst und eine Zeitlang sich selbst überläfst, so verwandelt sich der Bernsteinäther in ein Haufwerk von blendendweifsen körnigen Kristallen, welche mit Wasser gewaschen reines Succinamid darstellen. Das Succinamid ist schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in heifsem und kristallisirt aus letzterer Lösung in undurchsichtigen, weifsen, harten Kristallen, die Auflösung ist ohne Wirkung auf Metallsalze. Aetzende Alkalien entwickeln daraus Ammoniak. Beim Erhitzen für sich schmilzt es, entwickelt Ammoniak und einen kristallinischen Körper, im Rückstand bleibt Kohle. Die Analyse dieses Körpers gab 41 p. c. Kohlenstoff, 24 p. c. Stickstoff, 7,84 Wasserstoff, 37,16 Sauerstoff, genau entsprechend der Formel $C_4 H_4 O_2 + N_2 H_4$ oder dem bernsteinsauren Ammoniumoxid minus 2 At. Wasser. Man hätte hiernach die Formel $C_4 H_4 O_2$ als das Radikal der Bernsteinsäure zu betrachten. Ob die in dem Folgenden als Bisuccinamid beschriebenen Verbindungen dieses Radikal noch enthalten, ist nicht entschieden.

## *Bisuccinamid.*

Erwärmt man wasserfreie Bernsteinsäure in trocknem Ammoniakgas, so schmilzt sie unter Erhöhung der Temperatur, man beobachtet eine Abscheidung von Wasser, und die Bildung eines blendend weifsen, in Rhomben sublimirenden Körpers, welchen *D'Arcet*, der ihn entdeckte, *Succinamid* nennt. Die Analyse desselben führte zu der Formel $C_8 H_6 O_4 + N_2 H_4$, welche zeigt, dafs sich von der als wasserfrei betrachteten Säure 1 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff, sowie 1 Aeq. Wasserstoff von dem Ammoniak getrennt haben. Das Bisuccinamid ist in Aether wenig löslich,

leichter in Alkohol, es kristallisirt aus diesen Auflösungen in regelmäfsigen Kristallen. Durch Erhitzen mit Kalilauge entwickelt es schwierig Ammoniak.

Löst man diesen Körper in Wasser auf und läfst die Flüssigkeit an der Luft verdampfen, so erhält man daraus schöne farblose, durchsichtige rhomboedrische Kristalle, verschieden in ihrer Zusammensetzung von dem Succinamid durch zwei Atome Wasser, welche mehr darin vorhanden sind, $C_8 H_6 O_5 + N_2 H_8 O$ oder $C_8 H_{14} N_2 O_6$. Die Auflösung dieser Verbindung ist ohne Wirkung auf Metallsalze. Bleisalze werden namentlich nicht dadurch gefällt.

## *Bernsteinsaure Salze.*

Ueber die Constitution der bernsteinsauren Salze herrscht einige Unsicherheit. Nach der gewöhnlichen Ansicht ist in den Salzen der Bernsteinsäure das Hydratwasser derselben vertreten durch ein Aequivalent Metalloxdid, $\overline{S} + MO$; allein neuere Untersuchungen von *Fehling* scheinen zu beweisen, dafs die Bernsteinsäure eine dreibasische Säure ist, zusammengesetzt nach der Formel $C_8 H_6 O_5 + 3aq$. Die Analyse des bei 220° getrockneten basisch bernsteinsauren Bleioxids führte ihn nemlich zur Formel $C_8 H_6 O_5 + 3PbO$, in welcher also noch ein Atom der seither als wasserfrei angenommenen Säure vertreten ist durch 1 At. Bleioxid. Nach *Fehling* ist die Constitution der Bernsteinsäureverbindungen folgende:

$C_8 H_6 O_5 + AdH_4O$ (kristallisirtes Succinamid, ähnlich dem metaphosphorsauren Ammoniak).

$C_8 H_6 O_5 + 3PbO$ basisches Bleisalz.

$C_8 H_6 O_5 + \left.\begin{matrix}2PbO \\ aq\end{matrix}\right\}$ gewöhnliches Bleisalz.

$C_8 H_6 O_5 + \left.\begin{matrix}2AdH_4O \\ aq\end{matrix}\right\}$ Ammoniaksalz.

$C_8 H_6 O_5 + \left.\begin{matrix}2AgO \\ aq\end{matrix}\right\}$ Silbersalz.

Durch trockne Destillation werden alle bernsteinsauren Salze mit metallischer Basis zersetzt.

### *Bernsteinsaures Ammoniak (Ammoniacum succinicum).*

*Synonyme:* Bernsteinsäurehaltiger Hirschhorngeist (Spiritus seu Liquor cornu Cervi succinatus, Liquor Ammonii succinici, Liquor Succinatis ammonici, Succinas Ammoniae liquidus).

Diese Verbindung wurde bereits im 17ten Jahrhundert als Arzneimittel eingeführt.

**§. 185. Das flüssige, zum medicinischen Gebrauche bestimmte, bernsteinsaure Ammoniak erhält man durch Neutralisiren der Bernsteinsäure mit Hirschhorngeist.** Man erwärmt das Gemenge gelinde zur leichtern Entwickelung der Kohlensäure. Die Bernsteinsäure darf in keinem Fall vorherrschen. Zu diesem Mittel soll immer das durch trockne Destillation thierischer Theile erhaltene flüssige, brenzliche, kohlensaure Ammoniak genommen werden; dieses durch sogenanntes künstliches zu ersetzen, ist unrecht. Die preufsische Pharmacopöe läfst 1 Theil Bernsteinsäure in 8 Th. Wasser lösen und die Flüssigkeit mit *trocknem* Hirschhornsalz neutralisiren. Ist wohl auch ein anderes Produkt? — **Die *Eigenschaften* dieser Flüssigkeit sind: Sie ist hell weingelb, riecht nach Bernstein- oder Hirschhorn-Oel, schmeckt salzig und brenzlich.** Reines bernsteinsaures Ammoniumoxid erhält man durch Neutralisation der farblosen reinen Säure mit ätzen-

dem oder kohlensaurem Ammoniak. Die neutrale Auflösung wird beim Abdampfen sauer und liefert luftbeständige, sublimirbare Kristalle. Neutrales bernsteinsaures Ammoniak dient in der Analyse zur Scheidung des Eisenoxids von Manganoxidul und andern Metalloxiden; Bedingung zur vollkommenen Scheidung ist, dafs das Fällungsmittel und die zu fällende Flüssigkeit keine freie Säure enthalten, weil man sonst als Niederschlag ein bernsteinsaures Eisenoxid erhält, was sich beim Auswaschen wieder löst. Salpetersaures Natron hindert die Fällung des bernsteinsauren Eisenoxids.

*Prüfung auf Reinheit und Güte:* Das flüssige bernsteinsaure Ammoniak mufs klar, nicht zu stark gefärbt und neutral seyn. (Wenn Ammoniak *sehr wenig* vorherrscht, so ist dieses kein Fehler.) Mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, darf es nicht den Geruch nach Essig- oder Salzsäure entwickeln. Weinsteinsäure darf damit keinen Weinstein bilden; eben so wenig darf Kali, wenn die Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt ist, Weinstein bilden; salzsaures Eisenoxid mufs einen braunrothen Niederschlag bilden, essigsaures Bleioxid einen weifsen, der auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwinden mufs; *Tuchen.* Beim Abdampfen mufs sich alles bis auf eine Spur Kohle verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung:* Als Tropfen oder in Mixturen. Wird durch die meisten Säuren und Basen, sowie durch viele Salze zersetzt, soll daher mit diesen Substanzen nicht vermischt gegeben werden.

*Bernsteinsaures Aethyloxid*, $\overline{S}$, AeO (*D'Arcet*). Bei der Sättigung einer Auflösung von Bernsteinsäurehydrat mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und bei Zusatz von Wasser reines bernsteinsaures Aethyloxid ab, was man durch Waschen mit Wasser etc. reinigt. Es stellt eine farblose, ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit dar von 1,036 spec. Gewicht in flüssigem und 6,06 im Gaszustande, sie besitzt einen scharfen brennenden Geschmack und einen schwachen aromatischen Geruch, sie siedet bei 214° (*D'Arcet*). Durch Chlor und flüssiges Ammoniak wird dieser Aether zersetzt; mit letzterem soll sich nach *D'Arcet* eine weifse, dem Oxamethan ähnliche kristallinische Materie bilden.

Die bernsteinsauren fixen Alkalien sind leicht löslich, kristallisirbar, die Verbindungen der Säure mit alkalischen Erden sind schwerer löslich. Mit Bleioxid bildet die Bernsteinsäure ein (sog.) neutrales $\overline{S}$, PbO und ein basisches Salz, beide unlöslich in neutralen Flüssigkeiten; mit Silberoxid ein weifses kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, $\overline{S}$, AgO. Zinksalze werden durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt; in Mangan-, Kupfer-, Kobaltoxidul-, Nickelsalzen bringen bernsteinsaure Alkalien keinen Niederschlag hervor.

Die mit Ammoniak neutralisirte wasserfreie Säure *D'Arcet's* fällt nicht die Bleisalze.

## *Succinon.*

Unterwirft man bernsteinsauren Kalk oder ein Gemenge von Bernsteinsäure mit Kalk der trocknen Destillation, so erhält man ein braungefärbtes Liquidum, welches bei wiederholten Destillationen seinen empyreumatischen Geruch verliert und farblos wird. Man erhält als Ausbeute etwa $^{1}/_{1000}$ von dem Gewicht des Kalksalzes von diesem Körper. In einer Analyse erhielt *D'Arcet* 79,31 Kohlenstoff, 8,27 Wasserstoff, 12,42 Sauerstoff, in einer andern 80,41 Kohlenstoff, 9,53 Wasserstoff, 10,06 Sauerstoff, Resultate, die im Wasserstoffgehalte nicht vereinbar sind.

## Anhang zu Bernsteinsäure.

### *Bernstein.*

*Syn.: Agtstein, Succinum, Ambra flava, Electrum.*

Ueber den Ursprung dieses merkwürdigen, schon im höchsten Alterthum bekannten Körpers hat man nur Vermuthungen. Gewöhnlich hält man den Bernstein für einen ursprünglich flüssigen, später verhärteten Balsam. Die Entstehung der Bernsteinsäure aus fetten Säuren macht es nicht unwahrscheinlich, dafs er ein durch einen langen Verwesungsprocefs verändertes Wachs oder ein ursprünglich den Fetten ähnlicher Körper ist.

Man findet ihn vorzüglich im eigentlichen Preufsen an den Küsten der Ostsee, theils im aufgeschwemmten Lande, theils im Meere. Er wird aus ersterem durch Bergbau gewonnen, oder aus dem Meere mit Netzen gefischt. Nach Stürmen im Spätherbste wird er an dem Ufer des Meeres aufgesucht, wo er sich in Seepflanzen (Seetangen) eingewickelt findet. Beim bergmännischen Betriebe findet man gewöhnlich unter einer Sandschicht ein Lehmlager, die beide keinen Bernstein führen, unter dem Lehm stöfst man auf Schichten fossilen Holzes, in deren Nähe der Bernstein vorkommt, begleitet von Schwefelkies und Alaunerzen.

Man hält den Bernstein für ein von gewissen Coniferen abstammendes Baumharz, welche den Früchten und Zapfen nach, die man aufgefunden hat, nicht mehr existiren. In dem Bernstein finden sich verschiedene Insectenarten, namentlich mehrere Gattungen von Spinnen (*Archaea paradoxa*), von denen keine Species mehr lebend angetroffen wird. Nur ein einziges, den jetzt lebenden ähnliches Insect ist bis jetzt im Bernstein entdeckt worden (*Lepisma sacharinum*), welches aus Amerika stammt. Von den andern untergegangenen Gattungen von Insecten finden sich ähnliche in Neuholland und Brasilien.

Aufser an der Küste der Ostsee hat man Bernstein in der Nähe von London in Kieslagern, in einem Thonlager bei Paris (*Becquerel*), an der seeländischen Küste, im Schieferthon in Frankreich, begleitet von bituminösem Holze, in Steinkohlen, ferner im Hennegau, Schweden, Polen, Italien, Sicilien, Spanien, in Sibirien und in Nordamerika angetroffen.

**§. 186.** Der Bernstein ist hart, spröde, von muschligem Bruch und glänzend glatter Oberfläche, die Stücke sind von sehr ungleicher Gröfse, farblos, gelb, gelbbraun, milchweifs, halbdurchsichtig, durchscheinend oder undurchsichtig, von 1,065—1,070 spec. Gewicht, er ist geschmacklos, geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur, verbreitet beim Schmelzen einen ganz eigenthümlichen angenehmen aromatischen Geruch. Durch Reiben mit Wollenzeug wird er negativ elektrisch, eine Eigenschaft, die schon den Griechen bekannt war; der griechische Name ἤλεκτρον wurde ihm von seiner Farbe gegeben. Der Bernstein wird bei 280—290° vollkommen flüssig, wobei er eine Zersetzung und eine Aenderung in seinen Eigenschaften erleidet.

In Wasser ist der Bernstein unlöslich, Alkohol damit in Berührung färbt sich gelb und zieht etwas Bernsteinsäure und ein gelbes weiches Harz aus. Durch Salpetersäure wird er zuerst in ein gelbes Harz verwandelt, was sich bei längerer Behandlung darin auflöst. Flüchtige und fette Oele lösen davon in gewöhnlichem Zustande nur wenig auf. In

kochendem Leinöl wird er weich und biegsam; trüber und wolkiger Bernstein wird hierbei häufig durchscheinend oder halbdurchsichtig.

Nach *Berzelius* enthält der Bernstein ein flüchtiges Oel, Bernsteinsäure, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze und seiner Hauptmasse nach einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen eigenthümlichen bituminösen Stoff. Durch die erwähnten Lösungsmittel verliert der Bernstein 10—12 p. c. von seinem Gewichte, der Rückstand (*Bernsteinbitumen*) schmilzt an der Luft erhitzt mit dem Geruch nach verbranntem Fett, in verschlossenen Gefäfsen fliefst er zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, welche durchsichtig wie Colophonium, leicht pulverisirbar und beim Reiben höchst elektrisch ist. Bei diesem Schmelzen geht ein gelbes flüchtiges Oel über, das anfänglich nach Wachsöl, zuletzt nach Bernsteinöl riecht. Von dem geschmolzenen Bernsteinbitumen löst sich ein sehr kleiner Theil in Alkohol, eine gröfsere Menge in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Wenn es nicht hinreichend geschmolzen ist, bleibt bei Anwendung der letzteren eine weiche elastische Masse zurück. Bernsteinpulver löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure nach *Unverdorben* mit brauner Farbe, die Auflösung wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag enthält chemisch gebundene Schwefelsäure. *Hünefeldt* (*Schweigg.* Jahrb. f. Chem. u. Phys. IX.) fand, dafs Chlorwasserstoffsäure aus Bernstein neben Bernsteinsäure eine der Honigsteinsäure sehr ähnliche Säure auszog.

Beim Schmelzen des Bernsteinbitumens mit Kalihydrat erhält man unter Verflüchtigung eines brenzlichen Oels eine feste Masse, die sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Die alkalische Lösung enthält nur dann Bernsteinsäure, wenn die vorhergegangene Behandlung mit Aether und Alkohol unvollständig war; sie giebt mit Säuren vermischt einen schleimigen Niederschlag, der beim Schmelzen Wasser abgiebt und zu einem harten, durchscheinenden, dunkelgelben Harze zusammenschmilzt, was wenig in Alkohol, in gröfserer Menge in Aether, vollkommen in flüchtigen Oelen löslich ist.

## *Trockne Destillation des Bernsteins.*

Man füllt eine Retorte, kupferne oder eiserne Blase mit gläsernem Helm versehen, bis $^3/_4$ mit Bernstein an, lutirt eine, mit pneumatischer Röhre versehene Vorlage an, oder legt eine gewöhnliche unlutirt vor, und giebt nach und nach verstärktes Feuer, bis zum Schmelzen des Inhalts, erhält dasselbe mäfsig stark, bis der Bernstein nicht mehr schäumt, sondern mit einer spiegelnden Fläche fliefst, läfst dann erkalten. Auch dient zweckmäfsig ein kupferner Cylinder, der einen durchlöcherten Boden hat, und unter welchem ein sich in eine lange weite Röhre endigender Trichter befestigt ist. Man setzt den mit Bernstein gefüllten Cylinder in einen Windofen, dessen Rost und Boden eine Oeffnung haben, durch welche die Röhre geht, die in ein Gefäfs mit Wasser taucht, setzt einen Helm auf mit einer unlutirten Vorlage, und umgiebt den Cylinder mit Kohlen. Der Bernstein schmilzt, geht durch die Oeffnungen des Bodens und die Röhre in das untergesetzte Gefäfs. Bernsteinsäure und Oel sublimiren und destilliren gröfstentheils über. Der geschmolzene und erkaltete Rückstand (*Colophonium succini*) dient zur Darstellung des Bernsteinfirnisses, den man durch Auflösung desselben in Terpentinöl unter Zusatz von $^1/_3$ vom Gewicht des Bernsteins Leinölfirnifs erhält. Gewöhnlich wird der Bernsteinfirnifs auf die Weise bereitet, dafs man von dem Destillirgefäfs, worin der Bernstein geschmolzen worden ist, den Helm abnimmt, den flüssigen Bernstein etwas abkühlen läfst, sodann das vorher zum Sieden erhitzte Leinöl und zuletzt in kleinen Portionen das Terpentinöl unter beständigem Umrühren der flüssigen Masse zusetzt. Bei diesem Verfahren bleibt kein Rückstand.

Bei der Destillation des Bernsteins geht mit der Bernsteinsäure ein flüchtiges Oel und, wenn keine Säure mehr kommt, ein gelber wachs-

ähnlicher Körper über, welcher, von der anhängenden Säure und dem Oele gereinigt, gelbe glimmerartige Blättchen bildet, die weder in Wasser, noch in Alkohol, sehr wenig in Aether löslich sind, sie schmelzen bei 80 bis 100° und hinterlassen beim starken Erhitzen Kohle (*Vogel's* Bernsteincamphor).

*Bernsteinöl (Ol. Succini)*, wird bei der Bereitung der Bernsteinsäure erhalten. Im rohen Zustande dunkelbraun, ins Grünliche, von starkem unangenehmem Geruch. — Durch vorsichtige Rectification desselben mit frischgeglühter Holzkohle wird es gereinigt. Das rectificirte ist blafsgelb, fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und scharfem brenzlich ätherischem Geschmack; reagirt sauer, wird an der Luft braun und dickflüssig. Ist wahrscheinlich stark kreosothaltig. — Wird innerlich als Oelzucker, oder in Weingeist und Aether gelöst gegeben. Ist Bestandtheil der *Aqua Luciae (Eau de Luce)*. Ein milchiges Gemenge aus 1 Theil reinem Bernsteinöl in 24 Th. Alkohol gelöst, und 96 Th. Salmiakgeist. — Dient als belebendes Mittel zum Riechen, bei Ohnmachten u. s. w. — Mit Salpetersäure bildet es ein orangefarbenes Harz, *künstlichen Bisam (Moschus artificialis)*. Er wird bereitet, indem 1 Theil reines rectificirtes Bernsteinöl mit 3 Theilen mäfsig concentrirter Salpetersäure in einer geräumigen, gläsernen oder steinzeugenen Reibschale gemischt werden. Es entsteht Erhitzung und Aufblähen, und es bildet sich ein orangegelbes, weiches, zähes Harz (vergl. auch die Wirkung der Salpetersäure auf Kreosot), welches mit Wasser wohl ausgewaschen wird. Dieses hat einen eigenthümlichen bisamartigen Geruch. — Ein Theil hievon in 8 Theilen Alkohol gelöst, liefert die *künstliche Bisamtinktur (Tinct. Moschi artificialis)*. — Beide sind officinell.

## *Oelsäure.*

Formel: s. S. 968.

In vorwaltender Menge in den flüssigen, fetten, nicht trocknenden Oelen, in geringerer in den Schmalz- und Talgarten, in der Galle des Menschen (*L. Gmelin*), im alten Käse und in den Kokkelskörnern. In den fetten, an der Luft sich verharzenden Oelen ist nach *Pelouze* und *Boudet* eine besondere in ihren Eigenschaften abweichende Oelsäure enthalten.

§. 187. *Darstellnng aus Mandelöl:* Die aus Mandelölseife durch Zersetzung mit einer Säure erhaltene fette Säure wird mit ihrem halben Gewichte feingeriebenem Bleioxid mehrere Stunden lang im Wasserbade digerirt, das Gemenge mit seinem doppelten Volum Aether gemischt und in der Kälte 24 Stunden lang stehen gelassen. Es entsteht hierbei unlösliches margarinsaures Bleioxid und saures ölsaures Bleioxid, was sich im Aether löst. Die letztere Auflösung wird nun mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wodurch die Oelsäure abgeschieden wird, die sich mit dem Aether als klare ölige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Der Aether wird durch Verdampfen entfernt, die erhaltene Säure mit Alkali zu einer Seife vereinigt, der erhaltene Seifenleim,

unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, mit Kochsalz vermischt, wo sich auf der Oberfläche ölsaures Natron abscheidet, was man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen von allen im Wasser löslichen färbenden Substanzen reinigt. Zuletzt wird die reine farblose Natronseife durch Weinsäure zerlegt, wo sich kaum gefärbtes Oelsäurehydrat abscheidet, welches man durch Waschen mit siedendem Wasser von anhängender Säure, und durch Erwärmung im Wasserbade von anhängendem Wasser befreit. Ganz auf gleiche Weise verfährt man bei der Darstellung der Oelsäure aus der rohen Oelsäure, welche bei der Fabrikation der Stearinsäurekerzen abfällt, sowie mit der Oelsäure, welche in dem Alkohol gelöst bleibt, in welchem man die aus Olivenöl-, Menschenfett- etc. Seifen durch eine Säure abgeschiedenen fetten Säuren bei Siedhitze gelöst und dem Erkalten überlassen hat.

§. 188. *Eigenschaften:* Farbloses oder gelblichgefärbtes, Lackmus stark röthendes Oel von schwachem Geruch und scharfem Geschmack, leichter als Wasser, bei einigen Graden unter 0° zu einer aus Nadeln bestehenden Masse gestehend. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Weingeist von 0,822, mit Talg- und Margarinsäure, fetten und flüchtigen Oelen in allen Verhältnissen.

Bei gewöhnlicher Temperatur läfst sich das Oelsäurehydrat mit Schwefelsäure nicht ohne Färbung mischen, welche beim Erwärmen zunimmt. Giebt durch Salpetersäure Korksäure und eine Reihe von andern Zersetzungsprodukten, *keine Kleesäure.*

Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure in Berührung verwandelt sich die Oelsäure in Elaidinsäure; s. diesen Körper.

### *Oelsaure Salze.*

§. 189. Die Oelsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien und theilweise viele andere Salze, mit deren Basen sie unlösliche Verbindungen eingeht. Die ölsauren Salze sind weich oder mäfsig fest, schwierig in der Wärme zu einem Oele schmelzbar, seifenartig, in Alkohol leichter als in Wasser löslich.

*Oelsaures Ammoniumoxid.* Mit wässerigem Ammoniak zusammengebracht bildet die Oelsäure eine gallertartige, in kaltem Wasser lösliche Masse. (*Chevreul.*)

*Oelsaures Aethyloxid. Darstellung:* 2 Theile Oelsäure, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol werden mehrere Stunden lang der Siedhitze nahe erhalten, der Rückstand in der Retorte wird alsdann mit siedendem Wasser bis zur Entfernung aller freien Schwefelsäure und sodann mit schwacher Kalilauge behandelt; durch letztere wird die freie Oelsäure hinweggenommen. Durch Stehenlassen über Chlorcalcium befreit man das neutrale ölsaure Aethyloxid von anhängendem Wasser.

*Eigenschaften:* Farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit von 0,871 spec. Gewicht bei 18°, siedet und destillirt bei einer hohen Temperatur

ohne Veränderung, unzersetzbar durch wässerige Alkalien, leicht und schnell durch eine alkoholische Auflösung von Kalihydrat, wobei sich ölsaures Kali und Alkohol bildet.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul in Berührung verwandelt sich das ölsaure Aethyloxid in elaidinsaures Aethyloxid. (*Laurent.*)

*Oelsaures Methyloxid.* Flüssigkeit von derselben Beschaffenheit und ähnlichem Verhalten wie die vorhergehende Verbindung; spec. Gewicht bei 18° 0,879. (*Laurent.*)

## *Oelsaures Glyceryloxid.*

*Synon.:* Olein. Formel und Zusammensetzung im reinsten Zustande unbekannt.

Bestandtheil der fetten Oele und der meisten in der organischen Natur vorkommenden Fettarten.

*Darstellung:* Die meisten fetten Oele sind Gemenge von talg- oder margarinsaurem Glyceryloxid mit ölsaurem Glyceryloxid, bei starker Kälte scheiden sich die beiden ersteren in festem Zustande ab, beim Pressen in niederer Temperatur fliefst ölsaures Glyceryloxid aus, aber in diesem Zustande ist es niemals rein.

Bei Schmalz- und Talgarten ist es besser sie mit kochendem Alkohol zu behandeln, aus dem sich beim Erkalten fast alle kristallisirbare Materie absetzt, während die ölsaure Verbindung gelöst bleibt. Wenn diese Auflösung abdestillirt, mit Wasser gemischt und eine Zeitlang im Sieden erhalten wird, so nimmt dieses riechende und färbende Substanzen auf und das sich abscheidende Oel kann als rein betrachtet werden, wenn es bei starken Kältegraden keine feste Substanz mehr absetzt. Nach *Kerwyk* erhält man aus Olivenöl das reinste ölsaure Glyceryloxid, wenn man 2 Theile reines Olivenöl mit einem Theil einer mäfsig starken Natronlauge vermischt und unter öfterem Umschütteln des Gemisches 24 Stunden in Berührung läfst. Zur Scheidung der gebildeten festen Seife von dem unverseiften Oel setzt man schwachen Weingeist hinzu und erhitzt; indem sie sich auflöst scheidet sich das Olein auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nach dem Abgiefsen unterwirft man es einer zweiten Behandlung mit Weingeist und läfst es eine Zeitlang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung. Nach *Pelouze & Boudet* besteht der flüssige Theil der Fette und Talgarten aus zwei von einander verschiedenen Materien, der flüssige Theil der fetten nicht trocknenden Oele und Talgarten unterscheidet sich von dem flüssigen Theil der trocknenden Oele durch seine ungleiche Löslichkeit in Lösungsmitteln, und vorzüglich dadurch, dafs der erstere durch salpetrige Säure in *Elaidin* und *Elaidinsäure* verwandelt wird und damit eine feste Consistenz annimmt, während das Olein der trocknenden Oele durch diese Säure keine in die Augen fallende Veränderung erleidet.

*Eigenschaften:* Da man bis jetzt kein ölsaures Glyceryloxid absolut rein darzustellen im Stande war, so sind die Eigenschaften, die man von ihm kennt, je nach dem Zustande der Reinheit, in dem es von verschiedenen Beobachtern erhalten wurde, höchst verschieden angegeben. Es ist farb-, geruch- und geschmacklos, von 0,90 bis 0,92 spec. Gewicht; es erstarrt bei sehr hohen Kältegraden, um so früher, je mehr Stearin oder Margarin beigemengt ist. Durch Alkalien und andere Metalloxide wird es zerlegt in Glyceryloxidhydrat (Oelsüfs) und ölsaure Salze. Mit Hyperoxiden erhält man ölsaure Salze und Zersetzungsprodukte des Glyceryloxids, nemlich Ameisensäure und Kohlensäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure in Berührung verwandelt es sich in elaidinsaures Glyceryloxid und einen gelben Körper. Durch Behandlung mit starker Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung liefert es *Korksäure* und eine Reihe anderer von *Laurent* entdeckter Zersetzungsprodukte. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Schwärzung zersetzt, hierbei entsteht schwefelsaures Glyceryloxid und freie Oelsäure, durch

concentrirte Salzsäure erleidet es keine bemerkliche Veränderung. Bei der Destillation wird es zerlegt und liefert Oelsäure und Zersetzungsprodukte derselben, so wie Zersetzungsprodukte des Glyceryloxids.

Durch die Einwirkung der Luft nimmt es unter Sauerstoffabsorbtion und Kohlensäurebildung eine dickliche Beschaffenheit an; mit Aether, fetten und flüchtigen Oelen mischt es sich in allen Verhältnissen. Einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Alkohol entzieht damit geschütteltes ölsaures Glyceryloxid den Aether, indem der Alkohol beinahe rein abgeschieden wird; es löst Benzoesäure und die meisten sublimirbaren organischen Säuren auf.

## *Oelsaures und talgsaures Glyceryloxid.*

Diese Doppelverbindung ist in dem festen Theil der Kakaobutter von *Pelouze* und *Boudet* entdeckt worden; sie ist weifs, ziemlich hart und schmilzt bei 39°. Durch Behandlung mit Alkalien zerfällt sie in talg- und ölsaures Alkali und Glyceryloxidhydrat.

## *Oelsaures Kali.*

*Saures.* Beim Erhitzen von 400 Theilen Wasser, welches 9,21 Th. Kaliumoxid gelöst enthält, mit 103,5 Th. Oelsäurehydrat erhält man eine gallertartige Masse, welche mit 1000 Th. Wasser verdünnt sich nicht auflöst. Durch Filtration, welche schwierig vor sich geht, scheidet man das Wasser von dem Salz. Das saure ölsaure Kali ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in kaltem und warmem Alkohol.

*Neutrales.* Durch Erhitzen von gleichen Theilen Oelsäurehydrat und Kalihydrat mit 5 Theilen Wasser erhält man ölsaures Kali in Gestalt einer weichen Masse, die sich von der wässerigen alkalischen Flüssigkeit trennt und fester wird. Zur völligen Reinigung löst man es in Weingeist von 0,821, trennt das ungelöste kohlensaure Kali und dampft die weingeistige Lösung zur Trockne ab. In trocknem Zustande stellt es eine weifse, geruchlose, zerreibliche Masse dar von bitterem alkalischem Geschmack.

Nimmt man zur Darstellung dieses Salzes die doppelte Menge Oelsäurehydrat, so erhält man bei Digestion in der Wärme eine gleichförmige, durchscheinende, fadenziehende Gallerte, welche bei Zusatz von starker Kalilauge und Erhitzen von der wässerigen Flüssigkeit sich vollkommen scheidet. Wird ihre Auflösung in heifsem Weingeist an der Luft verdampfen gelassen, so bleibt eine durchsichtige Gallerte.

Man kann sich ölsaures Kali zur Darstellung von Oelsäure verschaffen, wenn durch Kali verseifte fette Oele oder Talgarten in heifsem Wasser gelöst und diese Auflösungen mit vielem Wasser verdünnt werden, wo sich saures talg- und margarinsaures Kali abscheidet; durch vorsichtige Neutralisation mit einer verdünnten Säure und weiteres Verdünnen wird ein neuer Niederschlag von diesen Salzen erhalten. Man wiederholt diefs so lange als noch Trübung erfolgt, wo in der Flüssigkeit ölsaures Kali gelöst bleibt, aus dem man durch überschüssige Säuren die (etwas Margarin- und Talgsäure enthaltende) Oelsäure abscheidet.

Das trockne Salz schwillt in 2 Th. Wasser zu einer durchsichtigen Gallerte auf und ist in 4 Th. Wasser vollkommen zu einem fadenziehenden Syrup löslich; bei gröfserem Ueberschufs von Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung von saurem ölsaurem Kali.

In einem mit Feuchtigkeit gesättigten Raum zerfliefst das ölsaure Kali. Es löst sich in seinem gleichen Gewichte Alkohol von 0,821 bei 50°, bei dem Erkalten wird die Auflösung fasrig, bei Zusatz einer gleichen Menge Alkohol löst sich Alles wieder auf, ohne beim Erkalten bis 13° sich zu trüben; bei 10° setzt sich alles ölsaure Kali ab. 100 Theile Aether lösen

3,45 ölsaures Kali. Das Salz ist unlöslich in einer Auflösung von Chlorkalium und Kalihydrat und wird durch beide aus der wässerigen Auflösung geschieden.

Alle Säuren, selbst Kohlensäure, zerlegen das ölsaure Kali und scheiden Oelsäure oder saures ölsaures Kali ab. Mit Baryt-, Kalk- und Strontian-Salzen giebt seine Auflösung Niederschläge von ölsaurem Baryt, Strontian, Kalk. Eben so verhält sich seine Lösung gegen die übrigen Metalloxidsalze.

*Oelsaures Natron.* Man verfährt mit 3 Theilen Oelsäurehydrat, 2 Th. Natronhydrat und 15 Th. Wasser wie bei der Darstellung des ölsauren Kali's.

*Eigenschaften:* Farb- und geruchlose feste Masse von bitterem alkalischem Geschmack. Eine alkoholische Auflösung an der Luft verdampft hinterläfst das Salz in Gestalt einer halbdurchsichtigen, festen, brüchigen, dem äusseren Ansehen nach vollkommen trocknen Masse; in der Wärme getrocknet zieht sie Feuchtigkeit aus der Luft an ohne zu zerfliefsen, löst sich in 10 Th. kaltem Wasser bei 32°, in 10 Theilen Weingeist von 0,821 spec. Gewicht. 100 Theile Weingeist lösen in der Kälte 4,84. In Aether sehr wenig löslich.

Wird durch dieselben Substanzen zersetzt wie das ölsaure Kali.

*Oelsaurer Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Chromoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kupferoxid* sind in Wasser unlösliche, in der Wärme schmelzbare, in Weingeist leichtlösliche Verbindungen.

*Oelsaures Bleioxid. Darstellung:* Menschenfett-, Olivenöl- oder Mandelölseife wird durch Behandlung mit einer Auflösung von Weinsäure zerlegt, das abgeschiedene Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure mit Bleioxid in gelinder Wärme digerirt, man setzt nach einiger Zeit ein gleiches Volum reinen Aether hinzu und erwärmt, wo sich margarinsäurefreies saures ölsaures Bleioxid auflöst, was man durch Verdampfen des Aethers gewinnt. Oder man löst die genannten Seifen in siedendem Wasser und fällt diese Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxid. Der Niederschlag ist ein Gemenge von margarinsaurem mit ölsaurem Bleioxid. Man trocknet ihn nach dem Auswaschen und behandelt ihn mit Aether in der Kälte, wo sich das neutrale ölsaure Bleioxid löst, während das margarinsaure Bleioxid zurückbleibt.

Die ätherische Auflösung dampft man ab und wäscht den Rückstand mit Wasser.

Das neutrale ölsaure Bleioxid stellt eine graue durchscheinende Masse dar, welche in der Wärme der Hand sich erweicht und bei 60 — 65° schmilzt; es löst sich in Alkohol, Terpentinöl und Petroleum leicht auf; es ist ferner in Aether löslich, leichter in siedendem als in kaltem. Das Bleioxid bildet mit Oelsäure noch ein saures und basisches Salz.

## *Ueber die Zusammensetzung der Oelsäure.*

Nach den Untersuchungen von *Chevreul* und *Varrentrapp* wird es höchst wahrscheinlich, dafs die flüssigen, nicht flüchtigen Säuren in den verschiedenen Oelen eine ungleiche Zusammensetzung besitzen. *Chevreul,* welcher die Oelsäure aus dem Hammeltalg einer Analyse unterwarf, stellte sie nach dem beim ölsauren Kali angegebenen verschiedenen Verfahren dar. Er versetzte eine Auflösung von Hammeltalgseife in 6 Theilen warmem Wasser mit weiteren 45 Th. Wasser, und liefs das Gemisch bei 12° so lange stehen, als sich noch kristallinische Niederschläge bildeten (saures talg- und margarinsaures Alkali); die klar abgegossene Flüssigkeit wurde concentrirt, das freie Kali durch Weinsäure neutralisirt und wieder mit vielem Wasser verdünnt, und auf diese Weise fortgefahren, bis er eine Flüssigkeit erhielt, die keinen Niederschlag mehr absetzte. Sie

wurde nun abgedampft, mit überschüssiger Weinsäure die Oelsäure abgeschieden, durch Waschen mit Wasser, Auflösung in Alkohol und Fällung mit Wasser gereinigt und einer immer niedrigeren Temperatur ausgesetzt, so dafs sie theilweise kristallisirte. Der flüssig bleibende Theil wurde alsdann von den entstandenen Kristallen (Oelsäure und beigemengte Margarinsäure) abfiltrirt. Dieses Oelsäurehydrat besafs bei 19° ein spec. Gewicht von 0,898 und gab in der Analyse in 100 Theilen 77,866 Kohlenstoff, 11,350 Wasserstoff und 10,784 Sauerstoff. Beim Zusammenbringen mit Bleioxid verlor dieses Hydrat 3,8 p. c. Wasser; der Sauerstoff der Basis in den ölsauren Salzen verhielt sich zu dem der damit verbundenen Säure sehr nahe wie 2 : 5. Nach *Chevreul* ist die Formel der wasserfreien Säure hiernach $C_{70}\ H_{117}\ O_5$; das Hydrat enthält zwei Atome Wasser mehr, von denen in den sauren Salzen das eine Atom, in den neutralen beide Atome vertreten werden durch ihr Aequivalent Basis. Das Gewicht von 2 Aeq. = 1 At. der wasserfreien Säure aus dem Hammelfett beträgt hiernach 6587.

Nach *Laurent's* Analyse eines nach *Chevreul's* Methode aus Schweineschmalz dargestellten Oelsäurehydrats enthielt dieses 77,19 — 77,35 Kohlenstoff, 12,20 — 12,31 Wasserstoff und 10,61 — 10,34 Sauerstoff. Hieraus berechnet *Laurent* die Formel $C_{70}\ H_{128}\ O_5 + 2aq$, Atomgewicht 6675; allein die analysirte Oelsäure war von ihm im leeren Raum destillirt worden, was ohne Zersetzung nicht geschehen kann, so dafs diese Analyse keine Bürgschaft für die Zusammensetzung der nicht destillirten Säure seyn kann.

In der neuesten Zeit unternahm *Varrentrapp* eine Untersuchung der Oelsäuren in dem Oel der süfsen Mandeln und des Ochsenfetts, beide waren frei von jeder Spur von eingemengter Margarin- oder Talgsäure. In 10 Analysen wurden im Maximo 77,18, im Minimo 76,35 Kohlenstoff
— 12,18 — 11,74 Wasserstoff gefunden. Aus den Analysen der in den Barytsalzen enthaltenen Säure ergaben sich für ihr Atomgewicht und ihre Zusammensetzung folgende Verhältnisse:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 44 At. Kohlenstoff | 3363,14 | — | 79,13 |
| 78 — Wasserstoff | 486,70 | — | 11,45 |
| 4 — Sauerstoff | 400,00 | — | 9,42 |
| 1 At. wasserfreie Oelsäure | 4249,84 | — | 100,00 |

Das von *Chevreul* analysirte ölsaure Barytsalz enthielt 22,97 p. c., das von *Varrentrapp* untersuchte 18,38 p. c. Baryt. Für 100 Th. wasserfreier Säure verhalten sich beide = 4 : 3.

Das Oelsäurehydrat enthält hiernach 1 At. Wasser, welches in den neutralen Salzen vertreten ist durch ein Aeq. Metalloxid, und in 100 Theilen 77,10 Kohlenstoff und 11,44 Wasserstoff.

Das ölsaure Aethyloxid enthält nach dieser Formel 77,76 Kohlenstoff und 11,64 Wasserstoff, es wurden von *Varrentrapp* in 4 Analysen 77,80 — 77,95 Kohlenstoff und 11,81 — 12,09 Wasserstoff erhalten.

Das Natronsalz der von *Varrentrapp* untersuchten Säuren kristallisirt aus seiner heifs gesättigten Auflösung in Alkohol in weifsen Rinden und rundlichen Körnern; die Baryt- und Silbersalze sind weifs, unlöslich in Wasser. Das letztere wird beim Trocknen schwarz, es schrumpft unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, die ihren weichen Zustand nicht verliert, beim gelindesten Erwärmen schmilzt das Silbersalz, es läfst sich in diesem Zustand auf Glas und Porcellan verbreiten und hinterläfst nach dem Glühen einen spiegelnden Ueberzug von 26 — 27 p. c. metallischem Silber.

### *Verhalten der Oelsäure bei der trocknen Destillation.*

Oelsäurehydrat in einer zu $^2/_3$ damit angefüllten Retorte erhitzt, kommt erst in einer hohen Temperatur zum Sieden, bei der Destillation erhält

man gasförmige und flüssige und feste Produkte, im Rückstande bleibt eine beträchtliche Menge Kohle. Das Gas, was sich entwickelt, ist durch Kali zum Theil absorbirbar, das darin nicht lösliche ist entzündlich und brennt mit hell leuchtender Flamme, wie ölbildendes Gas.

Wenn man das flüssige Produkt der Destillation der Oelsäure zu ungleichen Zeiten auffängt, so bemerkt man, dafs das zuerst übergehende zum grofsen Theil beim Erkalten erstarrt, das zuletztkommende bleibt flüssig. Im Ganzen ist das flüssige Produkt wenig gefärbt und setzt in der Kälte eine Menge kristallinischer Flocken und Nadeln ab. Der feste kristallinische Theil des Destillats ist vollständig in heifsem Wasser löslich, der flüssige Theil löst sich zum Theil in Alkalien, der gröfste Theil davon ist darin nicht löslich und besteht aus mehreren Kohlenwasserstoffverbindungen von ungleichem Siedpunkt. Durch anhaltende Destillation mit Wasser gehen diese Kohlenwasserstoffverbindungen mit den Wasserdämpfen über, es bleibt das nicht flüchtige Oelsäurehydrat in dem Destillirapparat zurück. Der flüssige Kohlenwasserstoff ist sehr flüssig, das Licht stark brechend, für sich der Destillation unterworfen fängt er an bei 160° zu sieden, die Temperatur erhöht sich zuletzt auf 280°, wo alles ohne Rückstand überdestillirt.

Die in Wasser lösliche kristallisirbare Säure, welche in der Destillation der reinen Oelsäure als das *einzige* feste Produkt auftritt, ist *Fettsäure.* Alle Oelsäuren, die aus Menschenfett, Hammelsfett, Ochsenfett, Olivenöl und den trocknenden Oelen, verhalten sich bei der trocknen Destillation vollkommen gleich, eben so alle Fette, Talge etc., welche eine flüssige Säure enthalten, sie liefern bei der trocknen Destillation Fettsäure, erkennbar an ihrer Löslichkeit in Wasser und an der Eigenschaft ihrer wässerigen Auflösung, in Bleisalzen einen weifsen Niederschlag zu bewirken.

## *Fettsäure (acidum sebacicum).*

Formel der wasserfreien Säure $C_{10}\,H_{16}\,O_3$; des Hydrats $C_{10}\,H_{16}\,O_3$ + aq. (*Dumas, Redtenbacher.*) Symb.: $\bar{S}e$ + aq.

Entdeckt von *Thenard.*

Zur Darstellung der Fettsäure werden die flüssigen und festen Produkte der Destillation der Oelsäure, oder von allen fetten Körpern, welche Oelsäure enthalten, mit Wasser wiederholt so lange ausgekocht, als dieses beim Erkalten noch Kristalle absetzt. Die erhaltenen Kristalle sind Fettsäurehydrat, sie werden auf einem Trichter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, wiederholt in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und erkalten lassen, bis die sich absetzenden Kristalle farblos sind und allen brenzlichen Geruch verloren haben.

Das Fettsäurehydrat erhält man auf diese Weise in weifsen perlmutterglänzenden, nadelförmigen und schmalblättrigen, äufserst lockern Kristallen, dem Benzoesäurehydrat sehr ähnlich. Es schmeckt und reagirt schwach sauer, verliert bei 100° nichts am Gewicht, schmilzt bei 127° zu einem farblosen Oel, was beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrt; bei höherer Temperatur sublimirt es ohne Veränderung; sein Dampf verursacht Kratzen im Schlunde, und besitzt den Geruch von verdampfendem Fett. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem leicht löslich, sowie in Alkohol und Aether.

## *Fettsaure Salze.*

Die kalte wässerige Auflösung der Fettsäure bringt in Blei- und Silbersalzen weifse Niederschläge hervor. In ihren Salzen ist das Hydratwasser der Säure vertreten durch 1 Aeq. Metalloxid. Fettsaures Kali

($\overline{S}e$, KO) ist in Wasser sehr leichtlöslich, kristallisirbar in kleinen körnigen nicht zerfliefslichen Kristallen, welche sehr wenig in Alkohol löslich sind. Das Natron- und Ammoniaksalz sind beide sehr löslich; die löslichen fettsauren Salze bringen in Kalksalzen einen schwerlöslichen Niederschlag hervor ($\overline{S}e$, CaO [*Redtenbacher*]).

*Fettsaures Silberoxid*, $\overline{S}e$, AgO, ist ein weifser, käsiger, in Wasser schwerlöslicher Niederschlag, welcher trocken erhitzt 51,64 p. c. Metall hinterläfst und ein weifses kristallinisches, der Fettsäure ähnliches Sublimat giebt.

*Fettsaures Aethyloxid.* $\overline{S}e$, AeO (*Redtenbacher*). Beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas in eine alkoholische Lösung von Fettsäurehydrat scheidet sich fettsaures Aethyloxid ab. Auf gewöhnliche Weise von Wasser und anhängender Säure gereinigt stellt es eine ölartige, farblose, sehr flüssige Flüssigkeit dar, von sehr angenehmem Melonengeruch, sie ist leichter als Wasser, wird bei —9° fest und kristallinisch, siedet über 100° und destillirt ohne Veränderung über.

---

Das Vorhandenseyn der Fettsäure in dem Destillationsprodukt irgend eines fetten Körpers kann als Beweis von der Gegenwart einer, den bekannten Oelsäuren ähnlichen Säure in letzterem angesehen werden. Es ist diefs die bestimmteste chemische Verschiedenheit der bei gewöhnlicher Temperatur festen fetten Säuren, welche keine Spur Fettsäure erzeugen, von den flüssigen Oelsäuren, durch deren Zersetzung in höherer Temperatur sie ausschliefslich gebildet wird.

## *Verhalten der Oelsäure gegen salpetrige Säure und Salpetersäure.*

### *Elaidinsäure.*

Ueber die Entdeckung der Elaidinsäure und des Elaidins siehe das Verhalten der fetten Oele zu salpetriger Säure.

*Bildung der Elaidinsäure.* Beim Zusammenbringen von fetten, nicht trocknenden Oelen mit kalt bereitetem salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure verlieren sie ihre flüssige Beschaffenheit und werden fest und hart. Die Aenderung in ihrer Beschaffenheit, welche sie hierbei erleiden, ist abhängig von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die in den Oelen enthaltene Oelsäure, welche dadurch in eine feste kristallinische Säure, in Elaidinsäure verwandelt wird. Die fetten Oele enthalten ölsaures Glyceryloxid, gemengt oder verbunden mit margarin-, oder talgsaurem Glyceryloxid. Das ölsaure Glyceryloxid geht durch Berührung mit salpetriger Säure in elaidinsaures Glyceryloxid über, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest und kristallinisch ist; aus Olivenöl und andern Oelen dargestellt ist das elaidinsaure Glyceryloxid nicht rein, sondern mehr oder weniger gemengt mit margarinsaurem Glyceryloxid. Durch Kochen mit kaustischen Alkalien wird es wie alle festen Fette verseift, die alkalische Lösung enthält ein Gemenge von Elaidinsäure mit Margarinsäure. Man kennt keine zuverlässige Methode, um beide von einander zu trennen.

*Darstellung der Elaidinsäure.* Man leitet durch reines margarinsäurefreies Oelsäurehydrat, welches in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäfse enthalten ist, vier bis fünf Minuten lang einen Strom von salpetriger Säure, die man aus einem Gemisch von Kartoffelstärke mit Salpetersäure entwickelt. Nach einiger Zeit gerinnt die Oelsäure zu einer in grofsen Blättern kristallisirten Masse, welche mit kochendem Wasser von anhängender Salpetersäure getrennt, sodann in ihrem gleichen Volum Alkohol gelöst, der Ruhe überlassen wird. Gewöhnlich erstarrt diese Auflösung nach 24 Stunden zu einer aus perlmutterglänzenden tafelförmigen

Kristallen bestehenden Masse, die man durch Filtration von der eingemengten gelbgefärbten Mutterlauge trennt, zwischen Fliefspapier ausprefst, und durch wiederholte Kristallisation aus Alkohol reinigt. (*Meyer.*)

Reine Elaidinsäure stellt silberglänzende, weiche, der sublimirten Benzoesäure ähnliche Kristallblätter dar, sie schmilzt bei 44 — 45° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Sie ist in Alkohol aufserordentlich löslich, bei ihrem Schmelzpunkt in jeder Quantität damit mischbar; Weingeist von 60 p. c. löst bei gewöhnlicher Temperatur das fünffache seines Gewichts an Elaidinsäure (*Boudet*); ihre alkoholische Auflösung besitzt auf Lackmuspapier eine stark saure Reaction; in Aether ist sie weit weniger als in Alkohol löslich, sie ist unlöslich in Wasser. Die kristallisirte Elaidinsäure ist Elaidinsäurehydrat, welches beim Schmelzen mit Bleioxid 2,56 p. c. Wasser verliert. Der trocknen Destillation unterworfen geht sie, dem Anschein nach, zum grofsen Theil unzersetzt über. Das Destillat der reinen Säure giebt beim Auskochen mit Wasser eine Flüssigkeit, welche Blei- und Quecksilbersalze trübt, ohne beim Erkalten Kristalle von Fettsäure abzusetzen. (*Meyer.*)

## *Elaidinsaure Salze.*

Das Elaidinsäurehydrat zersetzt die kohlensauren Alkalien und bildet mit ihren Basen Salze, die sich in 6 — 8 Th. Wasser zu einem wasserhellen, sehr dicken Seifenleime lösen. Wird die Auflösung des elaidinsauren Natrons im Wasserbade zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand mit heifsem Alkohol behandelt, so löst sich reines neutrales elaidinsaures Natron auf, was beim Erkalten der Flüssigkeit in grofsen breiten, sehr glänzenden Blättern, dem kristallisirten Elaidinsäurehydrat sehr ähnlich, herauskristallisirt. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser trübt sich beim Vermischen mit vielem Wasser und setzt ein saures kristallinisches Salz ab.

*Elaidinsaures Silberoxid* enhält man in Gestalt eines weifsen voluminösen Niederschlags beim Vermischen des neutralen elaidinsauren Natrons mit einem löslichen Silbersalze. Frisch gefällt ist dieser Niederschlag in geringer Menge löslich in Wasser, Alkohol und Aether, er löst sich in Aetzammoniak mit bräunlicher Farbe, und scheidet sich daraus in der Kälte in kleinen säulenförmigen Kristallen wieder ab. (*Meyer.*)

*Elaidinsaures Bleioxid* und *Baryt* erhält man auf ähnliche Weise, sie stellen beide unlösliche weifse Niederschläge dar.

*Elaidinsaures Aethyloxid.* Zuerst dargestellt von *Laurent.* Nach *Meyer* erhält man es am besten beim Sättigen einer Auflösung von Elaidinsäurehydrat in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas, wo es sich in Gestalt eines farblosen Oels abscheidet. Das elaidinsaure Aethyloxid ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, leichter wie Wasser, mit Aether und Alkohol mischbar, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist von 60 p. c., mit welchem man es von der beigemischten Elaidinsäure reinigen kann. Wird durch Destillation und wässerige Alkalien zersetzt. (*Meyer.*) Nach *Laurent*, welcher diesen Aether durch Erwärmen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat, Alkohol und Elaidinsäurehydrat darstellte, ist dieser Aether ölähnlich und gelb, sein spec. Gewicht ist bei 18° 0,868, er siedet bei 370°, wobei er unverändert überdestillirt, nicht zersetzbar durch wässerige Alkalien und löslich in concentrirter Schwefelsäure.

*Elaidinsaures Methyloxid* ist von *Laurent* dargestellt und in allen Eigenschaften ähnlich der vorherbeschriebenen Verbindung.

*Elaidinsaures Glyceryloxid, Elaidin.* Ueber seine Darstellung und Eigenschaften siehe Seite 1000 u. s. f.

## *Ueber die Zusammensetzung der Elaidinsäure.*

Die Erzeugung der Elaidinsäure aus Oelsäure vermittelst salpetriger Säure ist bis jetzt unerklärt. Die Elaidinsäure ist nemlich nicht das einzige Produkt, was hierbei auftritt, sondern ihre Bildung ist stets begleitet von einem gelben ölartigen Körper, dessen Zusammensetzung unbekannt ist.

Die bei der Darstellung der Elaidinsäure erhaltenen Mutterlaugen liefern abgedampft nach fortgesetzter Trennung der sich bildenden Kristalle zuletzt ein dunkelrothes dickflüssiges Oel, was sich wenig in Wasser mit gelber, leicht in Alkalien mit blutrother Farbe löst, in letzteren ohne einen Seifenleim zu bilden. Aus dieser Auflösung wird diese Substanz durch Säuren, dem Ansehen nach unzersetzt, wieder abgeschieden. (*Meyer.*)

*Laurent* machte die Beobachtung, dafs ölsaures Aethyloxid bei Berührung mit einer kalt bereiteten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxidul, ohne seine äufsere Beschaffenheit zu ändern, in elaidinsaures Aethyloxid übergehe, und er erklärte die Verwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure durch eine einfache Aufnahme von Sauerstoff aus der salpetrigen Säure. Oelsäure und Elaidinsäure sind nach ihm Oxidationsstufen eines und desselben Radikals. Nach seiner Analyse eines Elaidinsäurehydrats, welches aus Elaidin dargestellt war und bei 42° schmolz, enthält diese Säure 76,40 Kohlenstoff, 12,27 Wasserstoff und 11,33 Sauerstoff, Verhältnisse, welche mit der Formel $C_{70}\ H_{136}\ O_8$ sehr nahe übereinstimmen. Das elaidinsaure Aethyloxid gab ihm 77,18 Kohlenstoff, 12,36 Wasserstoff und 10,46 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{78}\ H_{152}\ O_8 = C_{70}\ H_{132}\ O_6 + 2C_4\ H_{10}\ O$ entwickeln läfst. Die Formel $C_{70}\ H_{132}\ O_6$ fand eine weitere Stütze in seiner Analyse des Natronsalzes. Vergleicht man die Formel der Elaidinsäure, zu welcher *Laurent* gelangt ist, mit derjenigen, welche er für die Oelsäure annimmt (siehe S. 968), so ergiebt sich in der That eine sehr bestimmte Beziehung zwischen beiden; denn die wasserfreie Oelsäure enthält darnach 1 At. Sauerstoff weniger als die wasserfreie Elaidinsäure;

die Oelsäure ist nach *Laurent* $C_{70}\ H_{132}\ O_5 + 2aq$
die Elaidinsäure . . . . . $C_{70}\ H_{132}\ O_6 + 2aq.$

So einfach der Schlüssel zur Erklärung der Verwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure sich auch hiernach darstellt, so stehen seiner Wahrheit dennoch eine Menge Thatsachen entgegen. Die analysirte Elaidinsäure und Oelsäure waren nemlich beide nicht rein (die reine Elaidinsäure schmilzt bei 44—45°, nicht bei 42°) und die Oelsäure war destillirt worden, durch welche Operation sie zersetzt wird; zuletzt spricht gegen diese Entwickelung die Analyse der Oelsäure von *Varrentrapp* und die der Elaidinsäure von *Meyer.*

Aus Elaidinsäurehydrat, welches aus reinster margarinsäurefreier Oelsäure bereitet worden war und was bei 44—45° schmolz, erhielt *Meyer* in der Analyse 77,5 — 77,6 Kohlenstoff, 12,12 — 12,2 Wasserstoff und 10,2 Sauerstoff. In seiner Analyse des elaidinsauren Silberoxids erhielt er für das Aequivalent der wasserfreien Säure die Zahlen 3405,8 — 3436,0 — 3407,8 — 3428,4, welche sehr nahe mit einer Analyse des nemlichen Salzes von *Boudet*, 3406, dessen Säure den nemlichen Schmelzpunkt besafs, übereinstimmen. In dem Silbersalze fand *Meyer* ferner auf 29,772 Silberoxid im Mittel 55,5 Kohlenstoff und 8,5—8,6 Wasserstoff, was auf 2 Atome Silberoxid 72 At. Kohlenstoff und 132 At. Wasserstoff ausmacht. Hieraus entwickelt *Meyer* folgende Formeln:

| Für die wasserfreie Säure | | in 100 Th. | Wasserhaltige Elaidinsäure | | in 100 Th. |
|---|---|---|---|---|---|
| 72 At. Kohlenstoff | 5503,32 | 78,040; | 72 At. Kohlenstoff | 5503,32 | 80,611 |
| 136 — Wasserstoff | 848,60 | 12,034; | 132 — Wasserstoff | 823,64 | 12,065 |
| 7 — Sauerstoff | 700,00 | 9,926; | 5 — Sauerstoff | 500,00 | 7,324 |
| | 7051,92 | 100,000 | | 6826,96 | 100,000 |

Die Zusammensetzung des elaidinsauren Aethyloxids stimmte in *Meyer's* Versuchen sehr genau mit der hier angenommenen Formel.

*Meyer* beobachtete ferner, dafs die Verwandlung des ölsauren Aethyloxids in elaidinsaures von einer ähnlichen gelben Materie begleitet ist, wie die Bildung der Elaidinsäure aus Oelsäurehydrat; es gelang ihm nicht, aus *Elaidin* (siehe diesen Körper) eine Säure zu erhalten, deren Schmelzpunkt höher als 42° war, und diese letztere Säure gab ihm ein Silbersalz, welches 28,2—28,3 anstatt 27,7 bis 27,8 p. c. metallisches Silber hinterliefs, deren Atomgewicht demgemäfs nur 3327 oder 3316 betrug.

Wenn man von 2 At. Oelsäurehydrat nach *Varrentrapp's* Analyse die Elemente von 1 At. Elaidinsäurehydrat abzieht, so bleibt ein Körper, welcher Kohlenstoff und Wasserstoff in dem nemlichen Verhältnisse wie in dem Acetyl enthält.

| | | |
|---|---|---|
| | 2 At. Oelsäurehydrat | $C_{88}\ H_{160}\ O_{10}$ |
| ab | 1 — Elaidinsäurehydrat | $C_{72}\ H_{156}\ O_{7}$ |
| | | $C_{16}\ H_{24}\ O_{3}$. |

Beim Hinzutreten von Sauerstoff aus der salpetrigen Säure zu den Elementen des Oelsäurehydrats kann sich mithin Elaidinsäure und Essigsäure bilden. Die Entstehung der Essigsäure ist bei dieser Verwandlung nicht nachgewiesen; wie oben erwähnt bildet sich hierbei ein gelber oder rother ölartiger Körper, welcher Stickoxid oder eine ähnliche Stickstoffverbindung zu enthalten scheint, da er mit Kali neutralisirt und mit Eisenvitriol versetzt schwarzbraun gefärbt wird. Die gleichzeitige Entstehung dieses gelben Oels scheint eine Bedingung zur Bildung der Elaidinsäure zu seyn, da durch keinen anderen Oxidationsprocefs (Behandlung der Oelsäure z. B. mit übermangansauren Salzen und Schwefelsäure, oder schwefelsaurer Chromsäure) die Verwandlung der Oelsäure bewirkt wird.

## *Oxidationsprodukte der Oelsäure.*

Das Verhalten der Oelsäure gegen Salpetersäure ist von *Laurent* beschrieben worden, seine Untersuchung führte ihn zur Entdeckung einer Anzahl von neuen Säuren, von denen bis zu ihm nur eine einzige, nemlich die Korksäure, bekannt war. Seine Versuche sind von *Bromeis* wiederholt und in ihren Hauptresultaten vollkommen bestätigt worden. Die Oelsäure, welche *Laurent* in seinen Versuchen anwandte, war aus Olivenöl ohne weitere Reinigung dargestellt, sie enthielt eine nicht unbeträchtliche Menge Margarinsäure, so dafs der Ursprung der gleich zu beschreibenden Verbindungen aus der Oelsäure allein nicht abgeleitet werden kann. *Bromeis* bediente sich der rohen talgsäurehaltigen Oelsäure, so wie sie bei der Stearinsäurefabrikation erhalten wird. Bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure von 1,42 mufs die letztere mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt werden; im concentrirten Zustande wirkt sie so heftig ein, dafs durch die entstehende Gasentwickelung ein grofser Theil der Masse aus den Gefäfsen herausgeschleudert wird. Die Verdünnung der Salpetersäure über das angegebene Verhältnifs hinaus hat keinen nachtheiligen Einflufs, nur wird dadurch die Einwirkung verlangsamt. Nach der ersten jedesmal heftigen Einwirkung der Salpetersäure wird der Gang der Operation ruhig und gleichförmig. *Laurent* beobachtete bei Anwendung von concentrirter Säure eine Verdickung der Oelsäure zu einer harzigen Masse, was *Bromeis* nicht bemerkte; die Oelsäure wird bei fortgesetzter Digestion mit Salpetersäure immer dünnflüssiger, wobei ihr Volumen nach und nach abnimmt, und zuletzt verschwindet sie bei gehöriger Erneuerung der Salpetersäure völlig.

Die bei dieser Operation überdestillirende Salpetersäure besitzt einen eignen, die Respirationswerkzeuge heftig angreifenden Geruch, welcher durch Neutralisation der Säure mit einer Basis nicht verschwindet. Wird das mit kohlensaurem Natron gesättigte Destillat einer neuen Destillation unterworfen, so geht mit dem Wasser ein flüchtiges, auf dem Wasser schwimmendes, sehr dünnflüssiges Oel in geringer Menge über, dem dieser Geruch angehört.

Läfst man nach der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf die talgsäurehaltige Oelsäure die Mischung über Nacht ruhig an einem kalten Orte stehen, so findet man die Oelsäure zu einer halbfesten kristallinischen Masse erstarrt, welche durch Pressen zwischen trocknem Papier und Reinigung durch häufige Kristallisation aus Alkohol etc. bei 60° schmilzt und genau die Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung der Margarinsäure zeigt. (*Bromeis*). In einem andern Versuche erhielt *Bromeis* aus ganz reiner Oelsäure durch die nemliche Behandlung eine sehr geringe Menge einer weifsen festen Masse, die erst bei 80° schmolz und bei 70° erstarrte, in Kali sich mit rother Farbe löste. Bei Zusatz einer Säure zu dieser alkalischen Lösung schied sich eine sehr kleine Menge eines dicken braunen Oels ab, was bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieb.

*Laurent* erhielt aus margarinsäurehaltiger Oelsäure, nach der ersten Einwirkung der Salpetersäure, eine feste kristallinische Säure, welche er für Elaidinsäure erklärt. Schmelzpunkt und Zusammensetzung dieses Produkts sind von ihm übrigens nicht untersucht worden.

Die salpetersaure Auflösung der Oelsäure enthält *Korksäure, Azelainsäure* (?), *Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure* und ein in Salpetersäure lösliches Oel; Korksäure ist, der Menge nach, das Hauptprodukt.

Bei der Darstellung der Oxidationsprodukte der Oelsäure verfährt man am besten auf die Weise, dafs man die Oelsäure mit ihrem doppelten Volum Salpetersäure im Anfang zum Sieden erhitzt und nach erfolgter heftiger Einwirkung die Mischung auf einem Sandbade in gelinder Wärme digerirt, so lange man noch Gasentwickelung bemerkt; die salpetersaure Auflösung wird alsdann von der obenaufschwimmenden öligen Flüssigkeit getrennt und mit stets erneuerten Portionen Salpetersäure auf die nemliche Weise behandelt, bis dafs die Oelsäure ganz oder beinahe gänzlich verschwunden ist.

Die in diesen auf einander folgenden Operationen erhaltenen salpetersauren Auflösungen werden auf die Hälfte abgedampft und sich selbst überlassen, oder geradezu einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, wo sie zu einer gelblichweifsen kristallinischen Masse erstarren. Man bringt den Brei auf einen grofsen Glastrichter, in dessen Spitze man etwas Asbest einlegt, läfst die Mutterlauge abfliefsen und verdrängt sie völlig durch fortgesetztes Aufgiefsen von kleinen Quantitäten kalten Wassers.

Die auf dem Trichter bleibende Korksäure vereinigt man sodann durch wiederholte Auflösung in siedendem Wasser; gewöhnlich scheidet sich bei der ersten und zweiten Auflösung im Wasser eine geringe Menge eines im Wasser zu Boden sinkenden unlöslichen, in Salpetersäure löslichen fettartigen Körpers ab, welcher bei 30° kristallinisch erstarrt und sich in Alkalien mit blutrother Farbe löst. Aus Alkohol kristallisirt besitzt derselbe die Eigenschaften einer weifsen sehr schmelzbaren fetten Säure.

Nach den Versuchen von *Bromeis* ist die auf dem angegebenen Wege dargestellte Korksäure völlig rein und von constanter Zusammensetzung (siehe S. 955) Nach *Laurent* hingegen ist sie gemengt mit Azelainsäure, die sich von der Korksäure durch ihre gröfsere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Die kristallisirte Azelainsäure ist nach der Analyse von *Laurent* der procentischen Zusammensetzung nach identisch mit dem Korksäurehydrat, sie ist aber nach ihm schmelzbarer wie Korksäure und zeigt nach dem Erkalten nicht die deutlich kristallinische Beschaffenheit derselben; ihr Aequivalent ist nach *Laurent* 1202,..., demnach um das Gewicht eines Atoms Wasser höher als das Atomgewicht der kristallisirten Korksäure (1098,83). *Laurent* berechnet hiernach für die kristallisirte Azelainsäure die Formel $C_{10} H_{16} O_4 + aq.$ Azelainsaures Ammoniak giebt beim Zusatz von Chlor-Barium, -Strontium und -Magnesium bei Zusatz von Alkohol keine Niederschläge, was sie von der Korksäure ebenfalls unterscheiden soll (*Laurent*). Diese Reactionen können nicht als zuverlässig angesehen werden, da *Laurent* selbst bemerkt, dafs die von ihm dargestellte Azelainsäure sehr viel Korksäure enthielt, da die Korksäure nicht unlöslich im Aether ist.

### *Pimelinsäure.*

Formel $C_7 H_{10} O_3$ + aq. (*Laurent, Bromeis.*)

Entdeckt von *Laurent.*

Zur Darstellung dieser Säure werden die sauren Mutterlaugen, aus denen sich die Korksäure abgesetzt hat, abgedampft und von Zeit zu Zeit erkalten lassen. Die ersten Kristallisationen bestehen grofsentheils aus Korksäure, später erhält man Pimelinsäure, leicht unterscheidbar von der Korksäure, insofern diese in fettartigen weichen Nadeln oder Blättchen anschiefst, während die Pimelinsäure kristallinische harte Körner bildet, deren Härte durch Reiben mit einem Glasstabe leicht bemerkbar ist. Man mufs, um alle Pimelinsäure zu erhalten, die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt hat, mehrere Tage ruhig stehen lassen; durch Concentriren und Abdampfen würde man sie gemengt mit Adipinsäure erhalten.

Zur Reinigung der erhaltenen Kristalle der Pimelinsäure von der Korksäure werden sie zuerst mit Wasser, sodann mit Alkohol rasch abgespült, in welchen Flüssigkeiten sich die Korksäure bei weitem schneller löst als die körnigen Kristalle der Pimelinsäure. Man reinigt die letztern alsdann vollkommen durch wiederholte Kristallisationen aus heifsem Wasser.

Die reine Pimelinsäure stellt weifse, harte Körner dar, welche unter dem Vergröfserungsglase eine strahlige Beschaffenheit zeigen; sie ist geruchlos, schmeckt stärker sauer als Korksäure, unveränderlich an der Luft und bei 100°. Sie schmilzt bei 134° (*Bromeis*), bei 114° (*Laurent*) und sublimirt ohne Rückstand in schönen weifsen, federförmigen, seidenglänzenden Blättchen. Sie löst sich bei 18° in 35 Th. Wasser, leichter in heifsem, und ist löslich in Alkohol, Aether und ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure.

*Pimelinsaures Ammoniak* bringt in Auflösungen von Baryt-, Strontian-, Kalk- und Kupfersalzen keinen Niederschlag hervor. Pimelinsaures Silberoxid, $C_7 H_{10} O_3$ + AgO (*Bromeis, Laurent*), ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

### *Adipinsäure* und *Lipinsäure.*

Die Mutterlaugen, aus denen sich die beschriebenen Verbindungen abgesetzt haben, enthalten noch andere in Wasser lösliche kristallisirbare Säuren; man erhält sie durch vorsichtige Entfernung der Salpetersäure, in der sie gelöst sind; diefs mufs bei sehr gelinder Wärme geschehen, indem sonst der Fall eintritt, dafs sich die Masse plötzlich zersetzt und schwarz wird. Man mufs deshalb nach zeitweiliger Verdampfung die Flüssigkeit zwei bis drei Tage zum Kristallisiren hinstellen, die abgesetzten Kristalle von der Mutterlauge trennen, abwaschen und die Flüssigkeiten weiter verdampfen, bis sie aufhören Kristalle zu geben. (*Laurent.*)

Man vereinigt alle erhaltenen Kristalle und reinigt sie durch neue Kristallisationen; bei der ersten Auflösung in reinem Wasser scheidet sich stets eine geringe Menge eines in Salpetersäure löslichen öligen Körpers ab, den man von den Flüssigkeiten sorgfältig trennt. Die Mutterlaugen, welche übrig bleiben, enthalten eine im Wasser sehr lösliche Säure, welche nicht untersucht ist (*Laurent*). Die Kristalle bestehen aus *Adipin*- und *Lipinsäure*, sie sind braun gefärbt, wodurch sie sich von der Pimelinsäure unterscheiden. Zur Trennung beider Säuren löst man sie in Aether und läfst die filtrirte Auflösung verdunsten. Die Kristalle, welche sich abgesetzt haben, wenn die Hälfte des Aethers sich verflüchtigt hat, trennt man von der überstehenden Flüssigkeit und läfst sie weiter verdampfen; man behandelt die zwei erhaltenen Kristallisationen, eine jede für sich, mit kochendem Alkohol und erhält einerseits eine in abgerundeten Körnern kristallisirte Säure, die *Adipinsäure*, und eine andere, welche in schönen verlängerten Lamellen kristallisirt, die letztere ist *Lipinsäure*. Durch weitere Kristallisationen erhält man beide vollkommen rein.

## *Adipinsäure.*

Die Adipinsäure kristallisirt in rundlichen, zuweilen halbkugelförmigen strahligen Massen; sie ist meistens bräunlich gefärbt, sehr löslich in siedendem Wasser, von weniger saurem Geschmack als die Pimelinsäure; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Bei 130° schmelzen die Kristalle, in höherer Temperatur destilliren sie ohne Veränderung; die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu einer Masse ziemlich langer abgeplatteter Nadeln.

Das adipinsaure Ammoniak kristallisirt in Nadeln; Chlorbarium, -Strontium, -Calcium, schwefelsaure Bitterde, -Manganoxidul, -Nickeloxid, -Cadmiumoxid, salpetersaures Blei- und Kupferoxid werden von seiner Auflösung nicht gefällt. Durch die Nichtfällung der Blei- und Kupfersalze unterscheidet sich die Adipinsäure von der Pimelinsäure.

Ein Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxid bringt in adipinsaurem Ammoniak einen weifsen Niederschlag hervor.

Eisenchlorid wird davon mit schwach ziegelrother Farbe gefällt.

Nach der Analyse des adipinsauren Baryts ist das Aequivalent der wasserfreien Säure 806,... (*Laurent*).

100 Theile enthalten (*Laurent*):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,10 | — | 49,77 |
| Wasserstoff | 6,97 | — | 6,88 |
| Sauerstoff | 42,93 | — | 43,35 |

Hieraus entwickelt *Laurent* die Formel $C_6\ H_8\ O_3$ für die wasserfreie und $C_6\ H_{10}\ O_4 = C_6\ H_8\ O_3 + aq$ für die kristallisirte Säure. Sie besitzt im kristallisirten Zustande die nemliche Zusammensetzung wie der Oxaläther. (*Laurent.*)

Auf diesem von *Laurent* angegebenen Wege erhielt *Bromeis* eine im Aeufsern der eben beschriebenen ganz ähnliche Säure, doch von abweichender Zusammensetzung. Sie schmilzt nicht wie diese bei 130° C. (*Laurent*), sondern erst bei 145° C.

Nach 2 Analysen ihres Silbersalzes ist das Aequivalent der wasserfreien Säure nach *Bromeis* 1886, nach dem Barytsalz 1800.

100 Theile der wasserhaltigen Säure enthalten:

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,25 | — | 50,79 |
| Wasserstoff | 7,06 | — | 6,50 |
| Sauerstoff | 42,69 | — | 42,71 |
| | 100,00 | | 100,00 |

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung dieser Säure folgende Formel: $C_{14}\ H_{18}\ O_7 + 2aq$, und verglichen mit der Pimelinsäure entsteht sie aus dieser, indem in zwei Atomen derselben 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt wird durch 1 Aeq. Sauerstoff. (*Bromeis.*)

## *Lipinsäure.*

Die Lipinsäure kristallisirt in verlängerten, stumpf zugespitzten Blättchen, sie sind gewöhnlich in Gruppen vereinigt, unter welchen man einzelne dickere, unregelmäfsige, abgerundete Kristalle findet, die man von den andern trennt.

Die Lipinsäure ist in Wasser löslicher als die beschriebenen andern Säuren, sie löst sich in Aether und Alkohol, und kristallisirt aus letzterem in besonderer Schönheit. Beim Erhitzen schmilzt und verflüchtigt sich die Lipinsäure und erstarrt nach dem Erkalten zu einer faserigen Masse. Während dem Erkalten setzen sich auf den festgewordenen Theilen schöne rechtwinkliche Nadeln an. In einer Retorte erhitzt, destillirt sie unver-

ändert über, in dem oberen Theile des Gefäfses sublimirt sie in langen Nadeln.

Wird die kristallisirte Säure allmählig erhitzt, so verliert sie Wasser und schmilzt bei 140—145°. Der Dampf, den sie verbreitet, ist erstickend und reizt zum Husten.

Das lipinsaure Ammoniak kristallisirt in Nadeln; Chlorbarium, -Strontium und -Calcium werden durch seine Auflösung anfänglich nicht gefällt, nach einiger Zeit bilden sich aber in den Mischungen Kristalle. Es giebt mit Mangan- und Bittererdesalzen keine Niederschläge. Eisen-, Kupfer- und Silbersalze werden davon gefällt. 100 Theile Lipinsäure enthalten

| | im kristallisirten Zustande | | sublimirt |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 41,15 | — | 46,59 |
| Wasserstoff | 5,50 | — | 4,39 |
| Sauerstoff | 53,35 | — | 49,12 |

Für die Zusammensetzung der ersteren entwickelt hieraus *Laurent* die Formel $C_5\ H_8\ O_5$, für die der sublimirten die Formel $C_5\ H_6\ O_4$.

Sie ist ganz auf demselben Wege von derselben Form erhalten, doch nicht näher untersucht und besitzt in ihrem Aeufsern die gröfste Aehnlichkeit mit der Oxalsäure, von welcher sich bei diesem ganzen Procefs übrigens keine Spur bildet. (*Bromeis.*)

## *Azoleinsäure.*

Die ölige Flüssigkeit, welche auf der Salpetersäure bei der Behandlung des Olivenöls mit Salpetersäure schwimmend zurückbleibt, zeigt bei der Destillation für sich eine Zersetzung unter Schwärzung; gegen das Ende hin sublimirt eine weifse, wenig schmelzbare pulvrige Substanz. Wird der ölige Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht, so erhält man eine Aethyloxidverbindung der Azoleinsäure. Durch Zersetzung derselben mittelst einer weingeistigen Auflösung von Kali und Zusatz von Salzsäure scheidet sich Azoleinsäure ab; sie ist flüssig und ölartig, unlöslich in Wasser, löslich in kochender Salpetersäure und daraus fällbar durch Wasser, durch sehr langes Kochen damit wird sie in eine lösliche kristallisirbare Säure verwandelt.

Obwohl kein Grund vorhanden ist, diese Säure für rein anzusehen, so hat *Laurent* nichtsdestoweniger ihre Zusammensetzung bestimmt. Sie enthielt in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 63,68 |
| Wasserstoff | 10,71 |
| Sauerstoff | 25,61 |
| | 100,00 |

Hieraus entwickelt *Laurent* die Formel $C_{13}\ H_{26}\ O_4$.

Das auf der Salpetersäure zurückbleibende Oel ist nach dem Waschen mit Wasser ganz klar, ziemlich dünnflüssig und von äufserst intensiv bitterm Geschmack. Es besteht aus mehrern fetten Säuren, wovon sich eine nur, mit Alkohol gelinde erwärmt und längere Zeit stehen gelassen, sehr leicht ätherificirt, welches schneller vor sich geht bei Zusatz von wenig Schwefelsäure. Das Destillat dieser alkoholischen Flüssigkeit trübt sich bei Zusatz von Wasser und scheidet eine geringe Menge eines entschieden nach buttersaurem Aethyloxid riechenden sehr flüchtigen ätherartigen Körpers aus, der bei Zusatz von mehr Schwefelsäure durch gewöhnlichen Schwefeläther verunreinigt ist. Er zeigt destillirt und über geschmolzenes Chlorcalcium gestellt eine constante Zusammensetzung, die sich jedoch mit der von *Laurent* in der Azoleinsäure angegebenen bis jetzt nicht vereinigen läfst. Hat man bei der Destillation der alkoholischen Auflösung ein wenig einer unorganischen Säure zugesetzt, so schwärzt sich der Rückstand in der Retorte. Hat man Schwefelsäure zugesetzt, so bekommt man zuletzt deutlich Schwefeläther, Aetherin und schwefelige Säure. (*Bromeis.*)

Bei Digestion gleicher Gewichtstheile Oelsäure und Salpetersäure entsteht nach *Laurent* unter andern Produkten *Oenanthsäure*. Wird nach 2 — 3 Stunden die Salpetersäure von dem ungelösten Theil der fetten Säuren abgegossen, die letzteren mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, der Auflösung ihr halbes Gewicht Alkohol zugesetzt und eine Zeitlang in einer Retorte im Sieden erhalten, so verwandeln sich die fetten Säuren in Aethyloxidverbindungen. Der hierbei überdestillirende Alkohol trübt sich bei Wasserzusatz, es scheidet sich ein ölartiger Körper aus, welcher den Geruch und die Eigenschaften des önanthsauren Aethyloxids besitzt, für was ihn *Laurent* auch hält. Allein die Zusammensetzung dieser Materie weicht von der des önanthsauren Aethyloxids ab, und da der Buttersäure-Aether, so wie die Aetherarten, welche die Säuren in dem Ricinusöl bilden, den Geruch und die Eigenschaften des Oenanthäthers ebenfalls besitzen, so bleibt die Entstehung der Oenanthsäure auf diesem Wege zweifelhaft. *(Bromeis)*. Buttersäure und Pimelinsäure unterscheiden sich von einander durch 1 Aeq. Wasserstoff, was die erstere mehr enthält.

### *Verhalten der Oel- und Elaidinsäure bei Berührung mit Alkalien in hohen Temperaturen.*

Wenn man Oelsäure- oder Elaidinsäurehydrat mit dem dreifachen Volum einer starken Lauge von Aetzkali unter beständigem Umrühren in einer Silberschale bis zu dem Zeitpunkte erhitzt, wo das Wasser entfernt ist und das Kalihydrat zu schmelzen beginnt, so bemerkt man ein starkes Aufblähen, verursacht durch eine Entwickelung von reinem Wasserstoffgas. Das Freiwerden von Wasserstoffgas beweist auf eine evidente Weise, dafs in dieser Operation Wasser zersetzt wird, dessen Sauerstoff zu den Bestandtheilen der Oelsäure tritt. Unterbricht man bei diesem Zeitpunkte die Operation, so hat man eine braungelbe Masse, welche eine neue aus der Oelsäure entstandene fette Säure und eine beträchtliche Menge Essigsäure enthält. Uebergiefst man die Masse mit wenig kaltem Wasser, so löst sich das freie Kali, so wie das essigsaure Kali auf, und die Verbindung der neuen Säure mit Kali begiebt sich auf die Oberfläche der alkalischen Lauge, in der sie nur bei einem gewissen Grade der Verdünnung mit Wasser löslich ist. Man kann auf diese Weise den gröfsten Theil des Alkali's von der entstandenen Seife entfernen. Diese Lauge giebt, mit etwas Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt und destillirt, eine reichliche Quantität von Essigsäure. Die obenaufschwimmende Seife wird alsdann in reinem Wasser gelöst und zur weiteren Reinigung wiederholt durch Zusatz von Kochsalz zu dieser Auflösung abgeschieden.

Durch verdünnte Salz- oder Weinsäure scheidet man zuletzt die fette Säure vom Kali, und reinigt sie durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol. Sie kristallisirt aus Alkohol in feinen glänzendweifsen Nadeln, welche bei 62° schmelzen und nach dem Erkalten grobblätterig kristallinisch erstarren; sie fühlt sich trocken wie Talgsäure an, und läfst sich in einem Mörser zu Pulver zerreiben.

Die Elaidinsäure liefert, auf die nemliche Weise behandelt, eine in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung identische Materie.

*Varrentrapp*, welcher diese Säure entdeckte und einer Untersuchung unterwarf, erhielt bei der Analyse 75,3 bis 75,5 Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff. Das Silbersalz dieser Säure enthielt 31,3 — 31,63 Silberoxid, woraus sich für ihr Atomgewicht die Zahl 3162 berechnet. Hieraus entwickelt sich folgende Formel für die Zusammensetzung des Hydrates dieser Säure:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 32 At. | Kohlenstoff | 2445 | — | 75,69 |
| 62 — | Wasserstoff | 386 | — | 11,97 |
| 4 — | Sauerstoff | 400 | — | 12,34 |
| | | 3231 | | 100,00 |

Die wasserfreie Säure ist hiernach $C_{32} H_{60} O_5$, das Silbersalz $C_{32} H_{60} O_5 + AgO$. Der Formel nach unterscheidet sich diese Säure von der von *Fremy* und *Stenhouse* entdeckten Palmitinsäure durch 2 At. Wasserstoff, den die letztere mehr enthält.

Das *Natronsalz* dieser Säure stellt, aus Alkohol kristallisirt, ein seidenglänzendes sehr feinschuppiges Pulver dar, in 6 Th. Wasser gelöst bildet es einen zähen durchsichtigen Seifenleim. Das Silbersalz ist blendend weifs, sehr locker und etwas gallertartig, wenn es aus kalten Lösungen gefällt ist; aus heifsen Flüssigkeiten scheidet es sich körnig kristallinisch ab.

Wenn man von der Formel der Oelsäure, so wie sie von *Varrentrapp* festgestellt worden ist, die Formel der eben beschriebenen neuen Säure abzieht, so bleibt Kohlenstoff und Wasserstoff in dem nemlichen Verhältnifs wie im Radikal der Essigsäure.

| | | |
|---|---|---|
| | 1 At. Oelsäure | $C_{44} H_{78} O_4$ |
| ab | 1 At. der neuen Säure | $C_{32} H_{60} O_5$ |
| | bleibt | $C_{12} H_{18} O$ oder $3(C_4 H_6) + O$. |

Beim Hinzutreten von 8 Atomen Sauerstoff aus 8 Atomen Wasser müssen hierbei 3 Atome Essigsäure $3(C_4 H_6) + 9O$ gebildet und 8 Aeq. Wasserstoffgas abgeschieden werden.

Die Entwickelung der Entstehung dieser Säure aus Elaidinsäure stellt sich in einer nicht minder einfachen Form dar. Ein Atom Elaidinsäure und 7 At. Sauerstoff enthalten die Elemente von 2 Atomen der neuen Säure und 2 At. Essigsäure.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 At. Elaidinsäure | $C_{72} H_{132} O_5$ | = | 2 At. der neuen Säure | $C_{64} H_{120} O_6$ |
| 7 — Sauerstoff | $O_7$ | | 2 — Essigsäure | $C_8 H_{12} O_6$ |
| | $C_{72} H_{132} O_{12}$ | = | | $C_{72} H_{132} O_{12}$ |

## *Ricinsäuren.*

Durch Zersetzung von Ricinusölseife mit Mineralsäuren oder Weinsäure erhält man ein Gemenge von zwei fetten Säuren, von denen die eine fest und kristallisirbar ist, während die andere eine ölartige Beschaffenheit besitzt. Dieses Gemenge ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von rothgelber Farbe, geruchlos, von sehr scharfem Geschmack. Sich selbst überlassen trübt es sich und es scheidet sich daraus eine kristallinische Materie in geringer Menge aus, welche, zwischen Papier geprefst und durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen darstellt, welche in ihrem Ansehen der Fettsäure ähnlich sind. Diese Substanz, welche *Bussy* und *Lecanu* mit *Margaritinsäure* bezeichnen, schmilzt erst bei 130°, kommt bei einer höheren Temperatur ins Sieden, wobei sie zersetzt wird. Sie verbindet sich mit den Alkalien zu seifenartigen Salzen, und mit Magnesia zu einer in Alkohol unlöslichen Verbindung. Sie enthält in 100 Th. 70,50 Kohlenstoff, 10,81 — 11,00 — 10 Wasserstoff und 18,69 — 18,50 — 18,60 Sauerstoff (*Bussy* & *Lecanu*), welches Verhältnifs *Laurent* durch die Formel $C_{35} H_{62} O_6$ ausdrückt. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist unbekannt.

Die ölartige fette Säure, von welcher man die Margaritinsäure getrennt hat, wird bei —6° fest; es ist eine eigenthümliche Säure, fähig mit Basen Salze zu bilden, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol auszeichnen; ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und Verhalten sind unbekannt.

***Destillationsprodukte des Ricinusöls*** siehe Verhalten der fetten Oele bei der Destillation.

***Palminsäure, Palmin,*** siehe Verhalten der fetten Oele gegen salpetrige Säure.

### Anhang zu Ricinussäure.

*Ricinusöl (Ol. Ricini, Palmae Christi, de Kerva).* Aus den Samen von *Ricinus communis L.* durch Auspressen zu erhalten. Blafsgelbes, fast weifses (oft im Handel braun vorkommendes), zähes, dickflüssiges Oel. Geruchlos und von mildem Geschmack. Spec. Gewicht 0,954. In der Kälte erstarrt es langsam. Besteht aus leicht schmelzbarem Stearin (Margarin) und Elain, von anderer Zusammensetzung als die der übrigen fetten Oele. Das ganze Oel besteht nach *Saussure* aus 74,18 Kohlenstoff, 11,03 Wasserstoff und 14,79 Sauerstoff. Ist also eins der sauerstoffreichsten Fette. Wird bald rancid und nimmt dann einen äufserst scharfen, kratzenden Geschmack an, der im Schlunde lange anhält. Hierbei und bei der Verseifung, so wie bei der trocknen Destillation (wobei sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt) bilden sich die S. 979 erwähnten eigenthümlichen Säuren. Trocknet langsam an der Luft aus. Mit salpetriger Säure und kaltbereiteter Quecksilbersolution wird es, obwohl sehr langsam, fest und in eine von Elaidin verschiedene Substanz verwandelt. — Das Ricinusöl ist mit absolutem Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar. Mit gebrannter Magnesia läfst sich ihm die Schärfe nehmen. — Seine Verfälschung mit einem andern fetten Oel läfst sich leicht entdecken, wenn man es mit gleichen Theilen absolutem Weingeist schüttelt, wo sich nichts ausscheiden darf. Soll auch zuweilen mit Crotonöl verfälscht vorkommen. Der äufserst scharfe Geschmack, und wenn es hellgelb ist, auch der scharfe Dunst, den es beim Erwärmen entwickelt, so wie seine heftige purgirende Eigenschaft und die geringere Löslichkeit in Alkohol, zeigen diese Verunreinigung an. — Wird innerlich, als Laxirmittel, gegen den Bandwurm u. s. w., gegeben. — Ueber sogenanntes *künstliches Ricinusöl* s. Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 59.

## Anhang.

### *In der Natur vorkommende Fettarten.*

Unter fetten Körpern begreift man im Allgemeinen eine Klasse von Verbindungen, welche organische Säuren enthalten in Verbindung mit Glyceryloxid. Sie stellen eine eigenthümliche Art von Salzen dar, welche künstlich noch nicht hervorgebracht werden konnten. In den animalischen Körpern finden sie sich vorzüglich häufig in dem Zellgewebe; im Pflanzenreich in dem Samen, Samenlappen und in dem den Samen umgebenden Fleische (Oliven); sehr selten in der Wurzel (*Cyperus esculentus*). Im flüssigen oder geschmolzenen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge und machen es durchscheinend. Diese Flecken verschwinden nicht durch Liegen an der Luft. Sie werden durch Säuren, Alkalien und Metalloxide zerlegt; durch erstere, insofern sie sich des Glyceryloxids bemächtigen oder dasselbe zerstören; durch die Alkalien, indem diese sich mit den organischen Säuren verbinden und Glyceryloxid abscheiden, was sich in dem Moment des Freiwerdens mit Wasser zu Glyceryloxidhydrat verbindet.

Die letztere Zersetzungsweise hat man früher für einen eigenthümlichen Zersetzungsprocefs gehalten und *Verseifung, Verseifungsprocefs* genannt, bis *Chevreul* durch eine Reihe bewundernswürdiger Untersuchungen den wahren Vorgang aufklärte und seine Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Zersetzungsweisen der Salze nachwies.

Die am häufigsten vorkommenden Fettarten sind Verbindungen des Glyceryloxids mit Talgsäure, Margarin- und Oelsäure; sie finden sich stets gemengt mit einander in den mannigfaltigsten Verhältnissen. Bis jetzt hat man keine einzelne dieser Verbindungen, ohne von einer andern begleitet zu seyn, in der organischen Natur angetroffen.

Wie sich aus den Eigenschaften des talgsauren Glyceryloxids, was wir Stearin, des margarinsauren Glyceryloxids, was wir Margarin, und des ölsauren Glyceryloxids, was wir Olein in dem Folgenden nennen wollen, von selbst ergiebt, so ist der Zustand dieser Gemenge je nach dem Vorwalten der einen oder andern dieser Verbindungen verschieden. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Gemenge heifsen *Talgarten*, sie enthalten Stearin oder Margarin in überwiegender Menge; die flüssigen Verbindungen heifsen *fette Oele*, in diesen ist das Olein vorherrschend; zwischen beiden stehen die *Schmalz*arten, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine weiche und salbenartige Beschaffenheit haben.

Gewöhnlich sind die fetten Körper geruchlos; bei allen, welche sich durch einen eigenthümlichen Geruch vor den andern auszeichnen, ist von *Chevreul* bewiesen worden, dafs derselbe abhängig ist von der Beimischung einer Glyceryloxidverbindung einer eigenthümlichen flüchtigen Säure; diefs ist namentlich der Fall bei der Butter, dem Bockstalg und den Thranarten; ihre Eigenschaften sind bei der Buttersäure, Hircin- und Delphinsäure angegeben worden.

Die Talgarten schmelzen ohne Ausnahme leichter als die Säure oder das Säuregemenge, welches sie enthalten; in der Kälte werden sie härter; im etwas erwärmten Zustande zwischen Papier oder Tuch einem starken Druck unterworfen, läfst sich ein grofser Theil des Oleins davon trennen. Der auf diese Weise behandelte Talg ist weniger schmierig, fester, härter und minder leicht schmelzbar.

Die fetten Oele verhalten sich in niederen Temperaturen den Talgarten vollkommen ähnlich; die kriställisirbaren festen Verbindungen, die sie in Olein gelöst enthalten, scheiden sich entweder rein oder mit Olein verbunden aus; sie werden in hohen Kältegraden fest oder erhalten die Consistenz der Schmalzarten. Im festen oder weichen Zustande geprefst läfst sich das Olein, als das Auflösungsmittel, wie eine Mutterlauge eines Salzes, von den festgewordenen Theilen trennen, und diese behalten alsdann bei gewöhnlicher Temperatur ihren festen Zustand bei. Auf diesem mechanischen Wege gelingt es, alle fetten Oele in Gemenge von kristallisirbaren Glyceryloxidverbindungen und in flüssigbleibende Verbindungen zu trennen.

Die erhaltenen festen Verbindungen schmelzen bei verschiedenen Wärmegraden, und diese Verschiedenheit wird bei übrigens grofser Aehnlichkeit in den äufseren Eigenschaften entweder durch beigemengtes Olein bedingt, oder es sind chemische Verbindungen in bestimmten Verhältnissen von Olein mit Margarin oder Stearin. Diefs ist namentlich bei dem kristallisirbaren Bestandtheil des Olivenöls und dem festen Theil der Cacaobutter, wie von *Pelouze* und *Boudet* bewiesen worden, der Fall.

Die Oele trennen sich durch ihr Verhalten an der Luft, gegen salpetrige Salpetersäure oder gegen salpetersaures Quecksilberoxidul in zwei wohl unterschiedene Klassen.

Die eine dieser Klassen umfafst die sogenannten *trocknenden Oele*, die andern heifsen eigentliche *fette Oele*. Die trocknenden Oele besitzen die Fähigkeit, Sauerstoff mit grofser Begierde aus der Luft anzuziehen und sich damit zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen, welche keine ölartige Beschaffenheit mehr besitzen; sie stellen feste, zähe, durchscheinende, in dünnen Lagen durchsichtige Massen dar, welche zum grofsen Theil in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind.

Bei der Veränderung, welche durch die Sauerstoffaufnahme bewirkt wird, bemerkt man keine Wasserbildung und die Abscheidung einer verhältnifsmäfsig nur geringen Quantität Kohlensäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxid in Berührung werden sie nicht in Elaidin verwandelt, d. h. sie werden nicht verdickt oder fest.

Ueber die chemische Constitution dieser Verbindungen weifs man höchst wenig, die einzige Analogie, die sie mit den eigentlichen Fetten darbieten, besteht darin, dafs sie durch Alkalien verseift werden, dafs die wässerige

Flüssigkeit einen Gehalt von Glyceryloxid erhält und sich ein alkalisches Salz von mehrentheils weicher, salbenartiger Beschaffenheit bildet. Die Säure dieser Salze durch andere Säuren abgeschieden, besitzt eine ölartige Beschaffenheit, allein ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten weicht wesentlich von der eigentlichen Oelsäure ab. Sie läfst sich nicht in Elaidinsäure verwandeln, und erleidet an der Luft durch die Einwirkung des Sauerstoffs eine ähnliche Veränderung, wie sie das trocknende Oel, aus dem sie erhalten worden, für sich erfährt. Manche dieser trocknenden Oele halten Margarin oder Stearin in Auflösung, die sich bei niederen Temperatur-Graden daraus absetzen. Von diesen Stoffen rührt ohne Zweifel die Bildung von Margarin- oder Talgsäure her, die man neben der erwähnten eigenthümlichen Oelsäure als Bestandtheil ihrer Seifen findet.

Die fetten Körper in dem Zustande, wie sie aus Theilen von Thieren oder Vegetabilien erhalten wurden, sind höchst selten rein, sie enthalten eingemengtes Zellgewebe, vegetabilischen Eiweifsstoff oder Schleim. Die Beimischungen ertheilen den fetten Körpern die Fähigkeit, beim Zutritt der Luft eine eigenthümliche Zersetzung zu erleiden, wobei sich unter andern Produkten ein flüchtiger, widrig schmeckender Körper bildet von sauren Eigenschaften. Mit *Ranzigwerden* bezeichnet man diese Veränderung.

Die beigemengten fremden Materien wirken auf die Fette bei dem Ranzigwerden in einer ähnlichen Weise, wie das Ferment bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten; die Veränderung, die es für sich erfährt, veranlafst eine Trennung der talg-, margarin- und ölsauren Verbindung, es werden die fetten Säuren in Freiheit gesetzt und Glyceryloxidhydrat entweder für sich abgeschieden (wie beim Palmöl) oder es wird ebenfalls zersetzt, wie bei den meisten andern Fettarten. Die neugebildeten Produkte, welche das Ranzigwerden bedingen, entstehen demnach auf Kosten der Bestandtheile des Glyceryloxids und der fremden Stoffe durch die Einwirkung des Sauerstoffs. Reines Stearin, Margarin oder Olein ist dem Ranzigwerden nicht unterworfen, und die Fette, deren Gemengtheile sie sind, werden um so weniger leicht ranzig, je weniger fremde Beimischungen sie enthalten. Durch Auskochen mit Wasser und Behandlung mit sehr geringen Mengen alkalischer Flüssigkeiten in der Kälte wird das übelriechende und -schmeckende Produkt des Ranzigwerdens hinweggenommen.

## *Wirkung der Wärme auf die fetten Körper.*

Durch die Einwirkung der Wärme erleiden die fetten Körper eine sehr merkwürdige Veränderung.

Beim anhaltenden Erhitzen zum Sieden entwickeln die fetten Körper kohlensaures Gas, begleitet von geringen Mengen brennbarer Gase und einem flüchtigen, äufserst durchdringend riechenden, die Augen zu Thränen reizenden Körper, *Akrolein;* sie färben sich dunkler und nehmen beim Erkalten eine weiche, oft salbenartige Beschaffenheit an.

Bei den trocknenden Oelen verändert sich damit ihre Löslichkeit in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, sie werden terpentinähnlich und dick, sie erleiden in diesem Zustande, der Luft ausgesetzt, bei weitem schneller die Veränderung, welche das Oel für sich erfährt (Oelfirnisse).

Bei den fetten Oelen, die man eine Zeitlang einer ihrem Siedpunkt nahen Temperatur ausgesetzt hat, bemerkt man häufig nach dem Erkalten bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidungen von kristallinischen fetten Säuren. Bei den festen Fetten, den Talgarten, tritt der umgekehrte Fall ein; eine Zeitlang zum Sieden erhitzt, sind sie nach dem Erkalten weicher, als sie vorher waren, und schmelzen jetzt bei niederen Wärmegraden.

Eben so merkwürdig ist das Verhalten der Fette bei der trocknen Destillation.

Die fetten Oele kommen weit über dem Schmelzpunkte des Blei's ins Sieden. Bei dieser hohen Temperatur wird das Glyceryloxid, dem alle Flüchtigkeit abgeht, zersetzt; man erhält neben den Produkten, die hieraus hervorgehen, die freigewordenen fetten Säuren und ihre Zersetzungsprodukte. Es entwickeln sich geringe Mengen kohlensaures und brennbares Gas und das oben erwähnte flüchtige, durchdringend riechende Produkt.

Die Beschaffenheit der übergehenden Produkte ist je nach der Dauer der Destillation verschieden. Wenn das übergegangene Produkt dem Volumen nach die Hälfte oder $^2/_3$ des Oels beträgt, was man der Destillation unterworfen hat, so bleibt ein dunkelbraun oder schwarz gefärbter Rückstand, welcher halbfest oder weich ist, in der Kälte fester und elastisch wird: er löst sich in Alkalien zu einer schäumenden Flüssigkeit auf, welche keine Margarin- oder Talgsäure enthält.

Die erste Hälfte des übergehenden Destillats ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, von der Consistenz der Butter; das zuletzt kommende ist flüssiger. Je langsamer die Destillation vorgenommen wurde, d. h. je niedriger die Temperatur war, bei der sie vor sich ging, desto fester ist das erhaltene Destillat. Das Destillat besitzt einen höchst durchdringenden Geruch, der von einem andern, nach ranzigem Fett, begleitet ist. Durch Schmelzen und Kochen mit Wasser lassen sich beide hinwegnehmen. Das Wasser nimmt damit eine saure Reaction an, und erhält die Fähigkeit, essigsaures Bleioxid in weifsen Flocken zu fällen.

Die erste Hälfte des Destillats löst sich in wässerigen Alkalien vollkommen auf und liefert eine feste weifse Seife; die letzten Produkte hinterlassen bei der Behandlung mit Alkalien ein flüchtiges farbloses Oel. Werden die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette der Destillation unterworfen, so sind die flüchtigen Produkte identisch mit den aus den fetten Oelen erhaltenen. Die sich verdichtenden Produkte werden bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber sie besitzen stets eine weichere Beschaffenheit als der Talg, aus dem sie erhalten wurden. Die schnellere oder langsamere Destillation, d. h. die höhere oder niedere Temperatur, zeigt auch hierauf einigen Einflufs. Gegen Alkalien verhält sich dieses Destillat ähnlich wie das von fetten Oelen; es besteht grofsentheils aus fetten Säuren, denen ein flüchtiges Oel beigemischt ist, was mit Alkalien keine Verbindung eingeht. Die letzten Produkte dieser Destillation enthalten am meisten von diesem Oel, die ersten sind frei davon.

Unterwirft man die festgewordene Masse einem starken Druck, so werden die flüssigen Theile davon getrennt und man behält eine feste Masse, die 36—45 p. c. des Talgs ausmacht.

Wie aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, besitzen die Produkte der Destillation flüssiger und fester Oele eine verschiedene Beschaffenheit; die flüssigen Fette, die Oele, liefern ein festes oder weiches Produkt, die festen Fette oder Talgarten geben ein Produkt von minder fester Beschaffenheit, als sie vorher besafsen.

In beiden findet sich eine feste und eine flüssige, der Oelsäure in ihren Eigenschaften ähnliche Säure. In der Menge, in welcher man die erstere aus den Produkten der Zersetzung der festen Fette erhält, war sie vorher nicht darin nachweisbar, alle Talgsäure, welche einen Hauptbestandtheil vor der Destillation ausmachte, ist nach derselben verschwunden.

Die andern Produkte der Destillation fetter Körper sind *Fettsäure* und eine höchst durchdringend riechende, die Augen heftig reizende, höchst flüchtige Substanz, welche die Gase begleitet und den flüssigen Produkten beigemischt ist. *Berzelius* hat diese Substanz mit dem Namen *Akrolein* bezeichnet, sie ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt. Werden, bei der Destillation von Schweineschmalz oder Olivenöl, die flüchtigeren Produkte in mehreren wohl abgekühltrn, mit Wasser halb gefüllten Flaschen aufgefangen, so findet sich in der 2ten und 3ten Flasche das meiste

Akrolein; auf dem darin enthaltenen Wasser schwimmt eine ölartige Flüssigkeit, welche eine grofse Menge davon enthält, allein auch in dem Wasser ist eine beträchtliche Portion gelöst. Schüttelt man das aufschwimmende flüchtige Oel mit seinem zwanzigfachen Volum Wasser, so verschwindet der gröfste Theil davon und das Wasser erhält den Geruch des Akroleins. Wird das aufschwimmende Oel getrennt und die klare wässerige Auflösung im Wasserbade der Destillation unterworfen, so geht, lange vor dem Siedpunkt des Wassers (52°), eine ölartige, wieder in Wasser lösliche Materie über, welche den furchtbaren Geruch des Akroleins im höchsten Grade besitzt. Diese Materie ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie Sauerstoff aus der Luft anzieht, wobei sie eine saure Reaction annimmt; sie läfst sich selbst in hermetisch verschlossenen Gefäfsen nicht ohne Zersetzung aufbewahren, sondern sie geht nach und nach in einen weifsen flockigen Körper über, welcher im trocknen Zustande nicht die geringste Aehnlichkeit mit Fetten besitzt, er ist geschmack- und geruchlos, in Aether, Wasser, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen, Säuren und alkalischen Laugen völlig unlöslich und unzersetzbar, und wird kaum durch schmelzendes Kalihydrat verändert. Die nemliche Veränderung erleidet das Akrolein beim Aufbewahren in seiner wässerigen Auflösung. Setzt man der frischen wässerigen Akroleinlösung Kalilauge zu, so färbt sie sich braun; bringt man Akrolein in Aether, welcher mit Ammoniakgas gesättigt ist, so verschwindet augenblicklich sein Geruch, es entsteht ein weifser Niederschlag einer Ammoniakverbindung, aus der sich das Akrolein nicht mehr darstellen läfst.

Keine der bis jetzt bekannten fetten Säuren liefert, wenn sie in reinem Zustande destillirt werden, die kleinste Spur von diesem Akrolein; es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als die Entstehung desselben von einer Zersetzung des Glyceryloxids abzuleiten, aus dem man in der That bei der Destillation im Hydratzustande diesen riechenden Stoff erhält.

Keine der bis jetzt bekannten kristallisirbaren fetten Säuren liefert bei trockner Destillation *Fettsäure*, oder, wenn man will, ein Destillat, was eine in Wasser lösliche kristallisirbare, Bleisalze in weifsen Flocken fällende Säure enthält; wohl aber entsteht Fettsäure durch Destillation von allen Oelsäuren und allen Fetten, welche Oelsäure enthalten.

Das Auftreten des Akroleins bei Destillation irgend eines Fettes kann als strenger Beweis für die Gegenwart einer Glyceryloxidverbindung, und das Auftreten der Fettsäure bei derselben Operation als Beweis für die Gegenwart einer Oelsäure angesehen werden. Nur das Ricinusöl macht in Beziehung auf die Fettsäure die einzige bekannte Ausnahme.

Die feste kristallisirbare, in dem Destillationsprodukt des Ochsen-, Hammeltalgs, Schweineschmalz, Olivenöl, Mohnöl, Leinöl und Mandelöl enthaltene fette Säure ist *Margarinsäure.*

Das Ricinusöl, ausgezeichnet von allen andern fetten Oelen durch seine grofse Löslichkeit in Alkohol, giebt bei seiner trocknen Destillation eben so abweichende Produkte. Es siedet bei 265°, wobei sich Akrolein entwickelt und flüssige Produkte übergehen, welche im Anfang aus einem flüchtigen in Alkalien unlöslichen, zuletzt in fetten Säuren bestehen, welche mit Alkalien lösliche Seifen bilden. Wenn etwa $^1/_3$ von dem Volumen des Ricinusöls an Produkten abgegangen ist, so erstarrt plötzlich die Masse in der Retorte zu einer schwammigen, elastischen, gelben, nach Behandlung mit Alkohol zerreiblichen, in der Hitze, ohne zu schmelzen, sich zersetzenden Substanz, welche sich weder in fetten und flüchtigen Oelen, noch in Aether, Alkohol, Wasser und Säuren löst. Nur in kaustischen Alkalien ist es in der Wärme löslich zu seifenartigen Gemischen, welche bei Zusatz von Säuren eine zähe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Substanz fallen lassen, die alle Eigenschaften einer Säure besitzt.

Unterwirft man die flüchtigen Produkte der Zersetzung des Ricinusöls durch den Einflufs der Wärme einer Destillation mit Wasser, so erhält man ein Gemenge mehrerer flüchtigen Substanzen, in Gestalt eines farb-

losen Oels, von eigenthümlichem Geruch und ätherischem, hintennach scharfem Geschmack; dieses Oelgemenge siedet für sich bei 100° bei stets steigender Temperatur, es ist mischbar mit Alkohol und Aether. Bei einer Temperatur von — 5° längere Zeit sich selbst überlassen, erstarrt es zu einer kristallinischen Masse, welche beim Pressen zwischen Papier ein flüssigbleibendes Oel abgiebt, während ein fester weifser kristallinischer Rückstand bleibt, welcher, in warmem Alkohol oder Aether gelöst, nach dem Erkalten in feinen Flocken kristallisirt. Dieser kristallinische Körper, von welchem *Bussy* und *Lecanu* nicht bemerken, ob er mit Wasser noch destillbar ist, schmilzt bei 37—40° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer harten, glänzenden, brüchigen, klingenden Masse; Aether löst im Sieden $1/_{5}$ seines Gewichts, er löst sich in Eisessig und wird durch Kalium zersetzt. In Schwefelsäure und Salpetersäure werden die Kristalle flüssig, ohne sich aufzulösen.

Unterwirft man das von den flüchtigen Theilen befreite Produkt der Destillation des Ricinusöls einer zweiten Destillation für sich, so geht im Anfang eine feste weifse butterartige Substanz von sauren Eigenschaften über, die, durch Pressen zwischen Papier von dem flüssigen Theil befreit, bei 22° schmilzt und in höherer Temperatur ohne Zersetzung sich verflüchtigt. Diese Säure ist in Alkohol und Aether löslich und daraus kristallisirbar, sie verbindet sich mit den Basen zu seifenartigen Salzen, ihre Verbindung mit Bittererde ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie aus ihrer alkoholischen Auflösung kristallisirt. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist nicht bekannt, sie gab bei der Analyse 73,56 Kohlenstoff, 9,86 Wasserstoff und 16,58 Sauerstoff. Diese feste Säure ist begleitet von einer ölartigen (*Elaiodinsäure*), deren Eigenschaften sehr wenig erforscht sind.

*Philosophenöl* (*Ol. philosophorum*), aus *fettem Oel* durch trockne Destillation zu erhalten. Man tränkt Ziegelpulver mit Baumöl oder einem andern fetten Oel, setzt wohl auch noch Kalk zu und destillirt. — Ein hell- oder dunkelbraunes, etwas dickflüssiges, stinkendes Oel; reagirt sauer. Enthält aufser Paraffin, Eupion und Kreosot, viel Oel- und Margarinsäure, Fettsäure und Essigsäure. — Wird in der Thierarzneikunde verwendet. — Durch wiederholte Rectifikation wird es in ein fast wasserhelles, sehr durchdringend riechendes Oel, reich an Eupion, umgewandelt, welches nach *Buchner*, innerlich genommen, giftige Eigenschaften (von Kreosotgehalt) besitzt.

## *Oelgas.*

Treibt man die Dämpfe von fetten Körpern durch glühende Röhren, oder läfst man sie im geschmolzenen Zustande tropfenweise in glühende Gefäfse fallen, so werden sie vollständig zersetzt. Mit Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes an Kohle zerfallen sie gänzlich in luftförmige und bei niederer Temperatur flüssige Produkte, die auf der einen Seite aus Kohlenoxid- und auf der andern aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen. Auf dieser Zersetzungsweise beruht die Anwendung sehr geringer Sorten fetter Oele; zur Gasbeleuchtung namentlich werden in England hierzu Stockfischthran und Abfälle von andern fetten Materien, die zu anderweitigem Gebrauch kaum mehr dienen können, benutzt. Das Verfahren der Oelgasbereitung ist von *Taylor* erfunden und in Anwendung gebracht worden

Der Apparat, welcher hiezu benutzt wird, ist sehr einfach. Er besteht aus einem Cylinder von Gufseisen, in welchen man in schwach glühendem Zustande das in Gas zu verwandelnde Oel fliefsen läfst; um die zersetzende Oberfläche des Cylinders zu vermehren, ist derselbe mit Steinen oder gewöhnlich mit Coaks locker angefüllt; an dem einen Ende des Cylinders fliefst das Oel ein, es verdampft in dem glühenden Raume

und der Dampf wird zersetzt, indem er durch die ganze Länge des Cylinders streicht. Eine Röhre an dem entgegengesetzten Ende des Cylinders führt das Gas durch ein mit Oel angefülltes Gefäfs, worin sich das nicht in Gas verwandelte Oel verdichtet; aus diesem Gefäfs wird es ohne weitere Reinigung in einen Gasbehälter geleitet, aus dem es durch Röhren an die Orte geführt wird, wo es zur Beleuchtung dienen soll. Die Produkte der Zersetzung der fetten Körper auf dem angegebenen Wege sind je nach der Temperatur höchst verschieden. Bei mäfsiger Rothglühhitze wird das Oel beinahe ohne Rückstand in Kohlenoxid, ölbildendes Gas, dampfförmige höchst flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen, Sumpfgas und geringe Mengen von freiem Wasserstoffgas zersetzt, bei höheren Temperaturen setzt sich mehr Kohle ab, die Menge des ölbildenden Gases und der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe nimmt ab, die Menge des Sumpfgases nimmt zu, wodurch sich die Leuchtkraft des Gases vermindert.

Das specifische Gewicht der Gase steht in umgekehrtem Verhältnifs zu der Temperatur, bei der sie erzeugt worden sind, es wechselt von 1,110 bis 0,464. Dasjenige, was zur Beleuchtung am vortheilhaftesten befunden wurde, ist 0,900. 100 Vol. eines Gases der letzteren Qualität bedurften zur Verbrennung 160 Vol. Sauerstoff und bestanden aus 38 Vol., die durch Chlor condensirt wurden (ölbildendes Gas oder demselben ähnliche Verbindungen), 46 Vol. Sumpfgas, 9,5 Vol. Kohlenoxid, 3 Vol. Wasserstoffgas und 3 Vol. Stickstoff. Die Leuchtkraft des Oelgases von 0,900 spec. Gewicht ist nahe die doppelte des besten Steinkohlengases von 0,600 spec. Gew. (aus Cannelkohle), sie beträgt das drei- bis drei und einhalbfache, verglichen mit dem Steinkohlengase aus gewöhnlicher Backkohle. Als Mittel, um dampfförmige Kohlenwasserstoffverbindungen den gasförmigen Produkten der trocknen Destillation fetter und anderer Materien zu entziehen, kann mit Vortheil concentrirte Schwefelsäure oder Olivenöl angewendet werden, die sich damit beide verbinden und eine Condensation zu Wege bringen (*Faraday*). 100 Vol. Oelgas verminderten sich, mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, um 22,76 Vol., die man von den obigen 38 Vol. abzuziehen hat, um das Volumen des beigemischten ölbildenden Gases zu bekommen.

Für eine gleiche Menge Licht ergeben sich folgende Werthe für Oel, was in einer wohlconstruirten Lampe mit constantem Oel-Niveau gebrannt wird, Steinkohlengas und Oelgas:

| Dauer der Beleuchtung. | Verbrauch. |
|---|---|
| 1 Stunde | 42 Grammen Oel. |
| do. | 106 — 110 Litres *) Steinkohlengas. |
| do. | 28 — 30 Litres Oelgas. |

Der Verbrauch des Steinkohlengases beträgt für die Röhrenöffnungen der gewöhnlichen Gasflammen 138 Litres, für Oelgas 38 Litres auf die Stunde. Die damit erzeugten Lichtmengen stehen zu einer Oelflamme (Argand'sche Lampe mit constantem Oelniveau), welche 42 Grm. Oel in einer Stunde verbraucht, in dem Verhältnifs wie 127 : 100. Eine Gasflamme dieser Art besitzt die Leuchtkraft von 12 Talgkerzen (6 auf das ℔) und von 9 Wachskerzen (5 auf das ℔). Die Röhren, aus denen das Gas herausströmt und brennt, besitzen die Form von Argand'schen Lampen; die Oeffnung, in welcher bei diesen der Docht eingelassen wird, ist durch einen Ring von Stahl geschlossen, der mit sehr feinen Löchern durchbohrt ist.

1 Kilogramm Oel giebt im Durchschnitt 830 Litres Gas. Da nun 42 Grm. Oel dieselbe Lichtmenge erzeugen, wie im Mittel 29 Litres Oelgas, so entsprechen diese 830 Litres Gas 1202 Grm. Oel. Es bedarf mithin 1202 Grm. Oel in Lampen gebrannt, um denselben Effect hervorzubringen, wie 1000 Grm. Oel, was in Form von Gas gebracht worden ist. Es stellt sich

*) 1 Litre = $^1/_2$ Darmstädter Maas.

demnach bei der Verwandlung des Oels in Gas ein Gewinn an Leuchtkraft in dem Verhältnifs wie 1000 : 1202 heraus; dieser Gewinn ist aber nur für sehr wenige Orte grofs genug, um die Kosten der Darstellung (Aufwand an Feuer-Meterial etc., Interessen des Kapitals) zu decken; er beruht ausschliefslich auf dem Unterschied der Preise der zur Gasgewinnung angewendeten und zur Beleuchtung in Lampen dienenden Oele. (*Dumas* Traité de Chimie I. p. 640 etc.)

Die im Vorhergehenden erwähnten dampfförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen sind von der verschiedensten Beschaffenheit. Versuche, die man in London angestellt hatte, um zusammengeprefstes Oelgas in tragbaren Gasbehältern zur Beleuchtung zu benutzen, gaben *Faraday* zur Entdeckung von wenigstens drei, bestimmt durch ihren Zustand und ihre Flüchtigkeit von einander verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen Veranlassung.

Aus 1000 Kubikfufs Oelgas condensiren sich, wenn sie bis auf $\frac{1}{30}$ ihres Volumens bei gewöhnlichem Luftdruck zusammengeprefst werden, etwa 4 Litres (2 Darmstädter Maas) flüchtige Flüssigkeiten. Setzt man dieselben einer sehr gelinden Wärme aus, welche 35—36° nicht übersteigen darf, und leitet man den sich bildenden Dampf durch eine bis —18° erkältete Röhre, so verdichtet er sich zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit, die über dieser Temperatur wieder Gaszustand annimmt, sie besteht aus *doppelt condensirtem Kohlenwasserstoff*.

Die fortgesetzte Destillation erfordert, um den Rückstand im Sieden zu erhalten, höhere Temperaturen. Von der Wärme der Hand steigt der Siedpunkt zuletzt bis auf 120°. Zwischen 80 bis 87° hält sich der Siedpunkt am längsten unverändert; wird das bei diesen Temperaturen erhaltene Destillat in eine Kältemischung gebracht, so erstarrt ein grofser Theil davon zu einer weifsen kristallinischen Masse, von der man eine eingemengte Flüssigkeit durch Abgiefsen und Pressen zwischen Fliefspapier befreien kann. Diese Substanz ist reines *Benzol* (s. S. 676).

Das flüssige Oel, aus welchem das Benzol sich abgesetzt hat, besitzt den nemlichen Siedpunkt wie das Benzol, allein es läfst sich bis auf —18° abkühlen ohne zu erstarren, bei 15,5° besitzt es in flüssigem Zustand ein spec. Gewicht von 0,86, im Gaszustand von 2,96; nach seiner Gewinnungsweise ist es bei —18° mit Benzol, was darin löslich ist, gesättigt, was einige Ungewifsheit über seine Zusammensetzung läfst. *Faraday* erhielt bei der Analyse Wasserstoff und Kohlenstoff in dem Verhältnifs wie 1 : 8,764. Da nun das Benzol diese beiden Elemente in dem Verhältnifs wie 1 : 12 enthält und eine Beimischung desselben den Kohlenstoffgehalt des Oels vergröfsern mufste, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs es beide Bestandtheile zu gleichen Aequivalenten (1 : 6), also in dem Verhältnifs wie in dem ölbildenden Gas enthält. Durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure unterscheidet sich dieser Körper wesentlich von dem Benzol, die Schwefelsäure wird unter Erhitzung schwarz und es scheidet sich eine gelbe leichtere Flüssigkeit ab, die von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung mehr erfährt.

Das Destillat, welches bei 93,3° überging, enthielt Wasserstoff und Kohlenstoff im Verhältnifs wie 1 : 9,17; bei 98,9°
beide — — — 1 : 8,91; bei 104,4°
— — — — 1 : 8,46.

Das bei niedrigen und den höchsten Siedpunkten abgeschiedene Produkt nähert sich in seiner Zusammensetzung dem ölbildenden Gas. Die an Kohlenstoff reichsten Produkte liegen in Hinsicht auf ihre Flüchtigkeit in der Mitte zwischen beiden. Alle diese Produkte widerstehen der Einwirkung von Alkalien und werden von Schwefelsäure heftig angegriffen.

Was die flüchtigsten Produkte betrifft, so beobachtete *Faraday*, dafs ihre bei 10—15° gebildeten Dämpfe eine Materie enthalten, die, in einen auf —18° abgekühlten Ballon geleitet, sich zu Nadeln verdichtet, welche bei —14 bis —13° wieder verschwinden.

### *Vierfach verdichteter Kohlenwasserstoff.*

Das flüchtigste Produkt der Zersetzung von fetten Oelen in der Glühhitze besitzt die nemliche Zusammensetzung wie das ölbildende Gas und unterscheidet sich von diesem bei gewöhnlicher Temperatur dadurch, dafs es in 1 Vol. die doppelte Menge Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Bei —18° stellt dieser Kohlenwasserstoff eine farblose, äufserst leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von 0,627 spec. Gewicht bei 12° im flüssigen und 1,9607 im Gaszustande. Bei 0° besitzt er die Beschaffenheit eines permanenten Gases, er ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender Flamme, wird von Wasser, alkalischen und sauren Flüssigkeiten in geringer Menge, reichlich in Alkohol aufgenommen. Olivenöl absorbirt sein 6faches, concentrirte Schwefelsäure nahe ihr 100faches Volum; die Säure erhitzt und schwärzt sich, ohne übrigens schwefelige Säure zu entwickeln, Zusatz von Wasser verursacht Trübung ohne Gasentwickelung. Mit Chlorgas vereinigt er sich zu einer dem Oel der holländischen Chemiker in seiner Zusammensetzung und Eigenschaften, bis auf den Geschmack, welcher hintennach bitter ist, gleichen Verbindung; aber mit einem Ueberschufs von Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird er nicht in anderthalb Chlorkohlenstoff, sondern in eine zähe Flüssigkeit verwandelt, welche Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

### *Verhalten der fetten Körper gegen einfache Körper.*

Die Wirkung des Sauerstoffs auf die flüssigen und festen Fette ist S. 981 erwähnt worden.

Die trocknenden und eigentlichen fetten Oele lösen in der Wärme Schwefel auf, wobei sich, wenn die Temperatur sehr hoch steigt, meistens Schwefelwasserstoffgas entwickelt; geschieht die Auflösung bei gelinder Wärme, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Schwefels wieder ab; im ersteren Fall, wo eine Zersetzung des Oels stattgefunden hat, findet diese Abscheidung nicht statt. Eine Verbindung von Schwefel mit Leinöl, verdünnt mit Terpentinöl, wird in der Arzneikunde unter dem Namen *Schwefelbalsam* angewendet.

### Schwefelbalsam. (*Oleum Lini sulphuratum. Corpus pro balsamo sulphuris.*)

§. 190. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Leinöl bis zum schwachen Sieden in einem irdenen Gefäfse erhitzt und nach und nach unter schwachem Umrühren ¼ seines Gewichtes Schwefel in kleinen Portionen zugesetzt; wobei Vorsicht angewendet werden mufs, um Entzündung zu verhüten. Mit einem gut schliefsenden Deckel läfst sich die Flamme des brennenden Oels leicht ersticken.

Bei vollkommener Auflösung des Schwefels erhält man nach dem Erkalten eine dicke, klebende, gelatinöse Masse von dunkelbrauner Farbe und widerlichem Geruch.

Ein Theil dieser Masse in zwei Theilen Terpentinöl gelöst, giebt das *schwefelhaltige Terpentinöl* (*Balsamus sulphuris terebinthinatus*); es dient zum äufseren Gebrauche. Wird statt des Terpentinöls *Anisöl* genommen, so erhält man das schwefelhaltige Anisöl (*Oleum Anisi sulphuratum, Balsamus sulphuris anisatus*), welches zum inneren Gebrauche dient.

Die Verbindung des Schwefels mit Leinöl giebt in siedendem Alkohol Schwefel und unverändertes Oel ab, und hinterläfst eine Substanz von dunklerer Farbe und stärkerer Consistenz. Sie wird durch Alkalien nicht verändert und ist in Aether und Oelen löslich. An der Luft wird diese Schwefelverbindung härter und elastisch, sie verliert damit ihre Löslichkeit in Aether. Die nemliche Veränderung erleidet ihre Auflösung in fetten Oelen. Dem Lichte ausgesetzt wird sie gebleicht. Der trocknen Destillation ausgesetzt bleibt zuletzt eine schwarze poröse Masse, welche 44,66 Schwefel und 55,34 Kohlenstoff enthält, was einer Verbindung von 3 At. Kohlenstoff mit 1 At. Schwefel nahe entspricht. Durch Behandlung mit Aether färbt sie sich, und hinterläfst nach dem Verdampfen schwarze glänzende Blättchen. (*Radig.*)

Die fetten Oele lösen in der Hitze das *Selen*, die Auflösung desselben in Olivenöl ist im durchfallenden Lichte pomeranzengelb, im reflectirten blafsroth und opalisirend, bei gewöhnlicher Temperatur ist sie salbenartig, sie wird im Moment des Gestehens farblos und besitzt keinen Geruch. (*Berzelius.*)

Die fetten Körper lösen Phosphor, wiewohl in geringer Menge; 100 Theile Mandel-, Mohn- und Olivenöl lösen nach *Buchholz* in der Kälte 2,8, bei 100° 4 Theile Phosphor. Zum Lösen des Phosphors in den Oelen wirft man denselben in ganzen Stücken in die Oele, welche in einem verschliefsbaren Gefäfse bis zur Siedhitze des Wassers mehrere Stunden damit erwärmt werden. Durch häufiges Schütteln wird die Auflösung beschleunigt; nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen oder ungelösten Phosphor und bewahrt sie vor der Luft geschützt auf. Eine gesättigte Auflösung von Phosphor in Olivenöl enthält etwa 4 p. c. Phosphor, unter dem Namen *l'huile phosphorée* wird sie in Frankreich in der Medicin angewendet.

Die phosphorhaltige Pomade (*Pommade phosphorée*) wird aus Phosphor und Schweinefett bereitet. In einen bis zum Schmelzpunkte des Phosphors erwärmten Mörser bringt man 1 Theil Phosphor und so viel Schweinefett, dafs derselbe nach dem Schmelzen davon bedeckt wird. Durch anhaltendes Reiben wird derselbe in dem Oel aufs sorgfältigste vertheilt, man setzt alsdann so viel Schweinefett hinzu, dafs die Quantität desselben 50 Th. beträgt. Man kann das Ganze nun in einer Schale bis auf 100° erhitzen, wo aller Phosphor verschwindet. Während dem Erkalten wird durch beständige Bewegung die Abscheidung des Phosphors in gröfseren Massen verhindert.

Die phosphorhaltigen Fette leuchten im Dunkeln, diese Eigenschaft wird durch Zusatz von Terpentinöl und andern flüchtigen Oelen augenblicklich vernichtet.

*Chlor* und *Brom* üben auf alle fetten Körper einen zersetzenden Einflufs aus, es wird Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gebildet, welche entweicht, und es entsteht eine Chlor- und Bromverbindung, sie sind bis jetzt nicht näher untersucht.

*Iod* löst sich in den meisten Fetten unter brauner Färbung auf, die sich nach einiger Zeit verliert.

## *Verhalten der Fette gegen Säuren.*

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die fetten Körper tritt Zersetzung ein. Ist die Menge der Schwefelsäure gering, so erstreckt sich die Zersetzung auf eine Trennung des Glyceryloxids, was sich mit der Schwefelsäure verbindet (*acide sulfoadipique*), von den damit verbundenen fetten Säuren. Talg und Schweineschmalz, welche mit $\frac{1}{2}$ Schwefelsäurehydrat gemischt werden, geben eine röthliche Verbindung, die mit siedendem Wasser ausgewaschen ein Gemenge von Talg- und Oelsäure hinterläfst. Bei mehr Schwefelsäure entstehen bei fetten Oelen sehr merk-

würdige Veränderungen, welche in Beziehung auf Olivenöl von *Fremy* einer Untersuchung unterworfen worden sind.

### *Produkte der Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf fette Oele.*

Rüböl, Mandelöl und Olivenöl lassen sich mit Schwefelsäurehydrat, wenn es in kleinen Portionen zugesetzt wird, in jedem Verhältnifs mischen, es entstehen hierbei Verbindungen besonderer Art, die man früher *saure Seifen* nannte, indem sie sich bei einem gewissen Verhältnifs Schwefelsäure in Wasser lösen.

Läfst man zu Olivenöl, nach *Fremy*, bei niederer Temperatur und Vermeidung aller Erhitzung, nach und nach tropfenweise sein halbes Volum Schwefelsäurehydrat unter beständigem Umrühren zufliefsen, so wird das ölsaure Glyceryloxid und das margarinsaure Glyceryloxid, welche die Bestandtheile des Olivenöls ausmachen, zersetzt. Eine Portion Schwefelsäure verbindet sich mit dem Glyceryloxid zu saurem schwefelsaurem Glyceryloxid, eine andere vereinigt sich mit Oelsäure und Margarinsäure zu schwefelsaurer Oel- und Margarinsäure. Die Mischung färbt sich schwach, wird dickflüssig und zähe. Wenn sie 24 Stunden sich selbst überlassen und mit ihrem doppelten Volum kaltem Wasser vermischt wird, so tritt eine Scheidung ein. Schwefelsaure Margarin- und Oelsäure sind beide in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich, und begeben sich deshalb, wenn nicht zuviel Wasser zugesetzt wurde, auf die Oberfläche der Mischung, wo sie sich in Gestalt eines Syrups sammeln; die darunter schwimmende sehr saure Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure und schwefelsaures Glyceryloxid.

Wenn das aufschwimmende Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und Oelsäure mit wenig Wasser gewaschen, sodann mit mehr Wasser zusammengebracht wird, so löst sich alles auf. Die Auflösung besitzt einen sauren öligen, hintennach bittern Geschmack, sie kann mit Alkalien ohne Fällung neutralisirt werden und diese Mischungen geben mit andern Metallsalzen Niederschläge, welche unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol sind.

Die schwefelsaure Margarinsäure ist bis jetzt nicht von der schwefelsauren Oelsäure getrennt worden.

### *Bildung und Darstellung der Metamargarin-, Hydromargaritin-, Hydromargarin-, Metolein- und Hydroleinsäure.*

Das Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und schwefelsaurer Oelsäure erleidet für sich eine Zersetzung, wenn sie in wässeriger Auflösung sich selbst überlassen bleiben. Diese Zersetzung erfolgt augenblicklich durch Sieden der wässerigen Lösung; in beiden Fällen sind die erhaltenen Produkte verschieden von einander.

Bei dieser Metamorphose trennt sich die Schwefelsäure von der Margarin- und Oelsäure, und aus jeder von beiden letzteren entstehen zwei neue in ihren Eigenschaften von einander abweichende Verbindungen.

Aus der Margarinsäure entsteht *Metamargarin-* und *Hydromargaritinsäure.*

Aus der Oelsäure entsteht *Metolein-* und *Hydroleinsäure.*

Geschieht die Zersetzung der wässerigen Auflösung bei Siedhitze, so scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit die vier so eben genannten Säuren in Form einer Oelschicht ab. Durch Behandlung derselben mit heifsem Alkohol löst sich eine Verbindung von Metamargarinsäure und Hydromargaritinsäure sowie Hydroleinsäure auf, es bleibt die Metoleinsäure grofsentheils ungelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Auflösung kristallisirt die Verbindung von Metamargarin- und Hydromargaritinsäure aus und Hydroleinsäure bleibt gelöst. Die Verbindung der beiden ersten

Säuren besitzt alle Eigenschaften einer eigenthümlichen Säure, sie können durch Lösungsmittel nicht von einander geschieden werden und bilden mit Basen eine besondere Reihe von Salzen. *Fremy* gab ihr dieses eigenthümlichen Verhaltens wegen den Namen *Hydromargarinsäure.*

Wird das Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gelöst und sich selbst überlassen, so scheidet sich sehr bald ein Gemenge von Metamargarinsäure mit Metoleinsäure ab, während Hydromargaritinsäure gelöst bleibt.

Wird diese Lösung, d. h. die Verbindung dieser beiden Säuren, mit Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so trennen sie sich von der Schwefelsäure und begeben sich in geschmolzenem Zustande auf die Oberfläche der heifsen Flüssigkeit.

Zur Darstellung und Scheidung der Metamargarin- und Metoleinsäure unterwirft man das Gemenge dieser beiden Säuren, was sich aus der Auflösung der schwefelsauren Margarin- und Oelsäure in kaltem Wasser beim ruhigen Stehen abgeschieden hat, einem starken Drucke zwischen Fliefspapier und erhitzt die rückbleibende feste Masse mit Weingeist von 36° B. Die Metamargarinsäure löst sich darin mit Leichtigkeit auf, während von diesem Lösungsmittel nur wenig Metoleinsäure aufgenommen wird. Die beim Abdampfen und Erkalten erhaltenen Kristalle der Metamargarinsäure werden durch weitere Behandlung und Kristallisation aus Alkohol rein und frei von Metoleinsäure erhalten.

Der Metoleinsäure entzieht man die aufgelöste Metamargarinsäure durch mehrmalige Behandlung mit heifsem Alkohol und Aussetzen einer Temperatur von mehreren Graden unter 0°, wo sich die letzten Spuren der Metamargarinsäure absetzen.

Die Trennung der Hydromargaritin- von der Hydroleinsäure läfst sich noch leichter bewerkstelligen; die erstere ist nemlich in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, während die letztere beinahe in allen Verhältnissen davon aufgenommen wird.

Man vertheilt deshalb das Gemenge beider Säuren, was man beim Kochen der Flüssigkeit erhält, aus der sich keine Metamargarin- und Metoleinsäure mehr abgesetzt hat, in kaltem Weingeist und wäscht sie damit so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nichts Oeliges mehr hinterläfst; die letzten Spuren von Hydroleinsäure trennt man von dem Rückstande, indem man ihn mehrmals aus heifsem Alkohol kristallisiren läfst. Die zuletzt erhaltenen Kristalle sind reine Hydromargaritinsäure.

Die Hydroleinsäure schlägt man durch Zusatz von Wasser aus ihren weingeistigen Auflösungen nieder und befreit sie durch Aussetzen einer niederen Temperatur von der gelösten Hydromargaritinsäure, die sich in diesem Falle kristallinisch abscheidet.

## *Metamargarinsäure.*

Symb.: $m\overline{M}r + 3aq.$ *Bildung* und *Darstellung* s. das Vorhergehende.

*Eigenschaften:* Beim Erkalten der geschmolzenen Metamargarinsäure erhält man farblose, durchsichtige, verfilzte Nadeln von geringer Härte; aus Alkohol und Aether kristallisirt sie in warzigen Kristallen oder in glänzenden glimmerähnlichen Blättchen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt und gesteht bei 50° zu einer durchscheinenden Masse. Für sich der Destillation unterworfen verflüchtigt sie sich unter Zeichen von Zersetzung.

Die Metamargarinsäure verbindet sich mit Basen zu den metamargarinsauren Salzen; mit einem Ueberschufs von Bleioxid zusammengeschmolzen verliert sie 3 At. Wasser, welche durch 2 Aeq. Metalloxid ersetzt werden, ein Verhalten, was ungewöhnlich ist. Erhitzt man Metamargarinsäure mit etwas überschüssiger Kalilauge, so erhält man eine durchsichtige

Masse, welche mit Alkohol ausgekocht nach dem Erkalten desselben körnige, ziemlich harte Kristalle liefert.

Nach *Fremy* ist dieses Salz saures metamargarinsaures Kali, es ist löslich in heifsem, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Weingeist; die letztere Lösung röthet die Lackmustinktur, die Röthung verschwindet bei Zusatz von Wasser. Wird die Metamargarinsäure mit einem grofsen Ueberschufs von Kalilauge behandelt, so erhält man, wenn die Verbindung mit geringen Quantitäten Alkohol behandelt wird, ein Salz, welches sich aus seinen Auflösungen stets in Form einer Gallerte absetzt. *Fremy* betrachtet es als neutrales Salz.

Löst man das saure metamargarinsaure Kali in Alkohol auf und setzt nach und nach geringe Mengen Wasser zu, so schlägt sich reine kalifreie Metamargarinsäure in perlmutterglänzenden Schuppen nieder.

Eine Auflösung des nemlichen Salzes in 100 Th. Wasser nimmt nach einigen Tagen eine alkalische Reaction an, indem sich ein übersaures metamargarinsaures Kali zu Boden setzt. Natron und Ammoniak verhalten sich gegen die Metamargarinsäure ähnlich wie Kali.

## *Hydromargaritinsäure.*

Symb.: $h\overline{M}t + 2aq.$ Farblose rhombische Prismen von ziemlicher Härte, leicht in Pulver zu zerreiben und in ihrem Ansehen verschieden von den fetten Säuren, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol; die Kristalle schmelzen und gestehen bei 68° C. Durch trockne Destillation zerlegt sie sich in Wasser und Metamargarinsäure.

Mit den Basen bildet sie die hydromargaritinsauren Salze, von denen die mit alkalischer Basis löslich sind und ein den correspondirenden metamargarinsauren Salzen ähnliches Verhalten zeigen, alle andere hydromargaritinsaure Salze sind unlöslich.

## *Hydromargarinsäure.*

Symb.: $h\overline{M}r + 2aq.$ Am einfachsten und reinsten erhält man diese Säure durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomgewichten der vorherbeschriebenen Säuren und Kristallisationen der erhaltenen Masse aus Alkohol.

Aus concentrirten alkoholischen Auflösungen erhält man diese Verbindung zuweilen in kleinen, wenig glänzenden Nadeln, meistens in grofsen halbkugeligen Massen abgesetzt; sie ist in Alkohol weit leichter löslich als die Metamargarin- und Hydromargaritinsäure, sie schmilzt und gesteht bei 60° zu einer undurchsichtigen Masse, welche keine Aehnlichkeit mit den beschriebenen Säuren besitzt. Mit Basen bildet diese Säure eine Reihe von eigenthümlichen Salzen, deren Verhalten im übrigen analog ist dem Verhalten der metamargarinsauren. Die Verbindungen der Säure mit den Alkalien sind löslich, die andern unlöslich in Wasser.

Hydromargarinsaures Kali kristallisirt aus Alkohol in warzigen Kristallen und reagirt in dieser Lösung sauer; in 500 Theilen Alkohol gelöst scheidet Zusatz von Wasser reine Hydromargarinsäure ab.

Die Hydromargarinsäure wird durch die trockne Destillation in Metamargarinsäure verwandelt.

## *Ueber die Zusammensetzung der Metamargarin-, Hydromargaritin- und Hydromargarinsäure.*

Die drei Säuren, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Olivenöl entstehen, sind von *Fremy* analysirt worden. Das Resultat dieser Analysen ist folgendes:

### *Metamargarinsäure.*

| | Kristallisirte Säure. | | | Wasserfreie Säure. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | | II. | | I. | | II. | | III. |
| Kohlenstoff | 74,906 | — | 75,2 | — | 78,6 | — | 78,6 | — | 77,6 |
| Wasserstoff | 12,650 | — | 12,7 | — | 12,9 | — | 13,3 | — | 13,4 |
| Sauerstoff | 12,444 | — | 12,1 | — | 8,5 | — | 8,1 | — | 9,0 |
| | 100,000 | — | 100,0 | — | 100,0 | — | 100,0 | — | 100,0 |

Die als wasserfrei angenommene Säure wurde in ihrer Verbindung mit Blei- und Silberoxid analysirt.

Hieraus entwickelt *Fremy*, mit Zugrundelegung der Analyse des sauren Kalisalzes, eine theoretische Zusammensetzung, welche, um Bruchzahlen zu vermeiden, die nach den Regeln der Proportionen unzulässig sind, doppelt genommen die folgende ist:

*Wasserhaltige Säure:*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 70 At. Kohlenstoff | 5350,450 | — | 75,109 |
| 140 — Wasserstoff | 773,565 | — | 12,262 |
| 9 — Sauerstoff | 900,000 | — | 12,629 |
| 1 At. Metamargarinsäure | 7124,015 | — | 100,000 |

*Wasserfreie Säure* in dem Blei- und Silbersalz:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 70 At. Kohlenstoff | 5350,450 | — | 78,840 |
| 134 — Wasserstoff | 836,126 | — | 12,320 |
| 6 — Sauerstoff | 600,000 | — | 8,840 |
| 1 At. Säure | 6786,576 | — | 100,000 |

Nach dieser Formel neutralisirt 1 At. Metamargarinsäure 2 At. Basis und sie gehört zu den zweibasischen Säuren. Die Formel $C_{35}$ $H_{70}$ $O_4{}^1/_2$ wäre demnach der Ausdruck für 1 Aequivalent Säure.

Wie man leicht bemerkt, entfernt sich der Wasserstoffgehalt in dem theoretischen Resultat in dem Grade von dem des direkten Versuches, daſs das erstere ohne weitere Bestätigung nicht angenommen werden kann.

Nach der Formel $C_{35}$ $H_{67}$ $O_3$, welche 1 Aeq. wasserfreie Säure bezeichnet, sollten sich 3393,2 Metamargarinsäure verbinden mit einem Atom Silber- oder Bleioxid. Nach den von *Fremy* angestellten Analysen ist das Atomgewicht der mit beiden Oxiden verbundenen Säure

| in dem Bleisalz | in dem Silbersalz | | |
|---|---|---|---|
| | I. | | II. |
| 4460,.. | 3644 | — | 3403 |

Nach der Bestimmung des Kaligehaltes in dem sauren metamargarinsauren Kali beträgt die Quantität der mit 1 Atom Kali vereinigten Säure 6783.

Nach der Bestimmung des Wassergehaltes der kristallisirten Säure giebt sie nach *Fremy's* Versuchen 3 Atome Wasser ab, indem sie sich mit 2 Atomen Bleioxid verbindet; nach der Analyse des sauren Kalisalzes sind darin 3 Atome Wasser ersetzt durch 1 At. Kali, was lauter ungewöhnliche Verhältnisse sind.

### *Hydromargaritinsäure.*

*Fremy's* Analyse der kristallisirten Hydromargaritinsäure gab in 100 Theilen:

| | kristall. S | | wasserfreie S. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 71,86 | — | 72,1 | — | 73,73 |
| Wasserstoff | 12,22 | — | 12,3 | — | 12,20 |
| Sauerstoff | 15,92 | — | 15,6 | — | 14,07 |
| | 100,00 | | 100,0 | | 100,00 |

Hierauf berechnet *Fremy* folgende theoretische Zusammensetzung, welche, um halbe Aequivalente zu vermeiden, doppelt genommen ist:

| | | Kristallisirte Säure. | |
|---|---|---|---|
| 70 At. | Kohlenstoff | 5350,450 | — 71,71 |
| 146 — | Wasserstoff | 911,003 | — 12,22 |
| 12 — | Sauerstoff | 1200,000 | — 16,07 |
| | | 7461,453 | — 100,00 |

In der an Basen gebundenen Säure sind zwei Atome Hydratwasser ersetzt durch 2 Aeq. Metalloxid, sie enthält nach *Fremy:*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 70 At. | Kohlenstoff | 5350,450 | — 73,93 |
| 142 — | Wasserstoff | 886,044 | — 12,24 |
| 10 — | Sauerstoff | 1000,000 | — 13,83 |
| | | 7236,494 | — 100,00 |

Die Uebereinstimmung dieser theoretischen Resultate mit denen der Versuche ist sehr grofs, namentlich hätte darnach die Analyse der wasserhaltigen Säure mehr Kohlenstoff und die der wasserfreien etwas weniger Wasserstoff gegeben als die Rechnung verlangt.

Nach der angeführten Formel gehört die Hydromargaritinsäure zu den zweibasischen Säuren, ihr Aequivalent würde durch die Zahl 3618 entsprechend der Formel $C_{35}$ $H_{72}$ $O_5$ + aq zu bezeichnen seyn. Allein nach der von *Fremy* angeführten Analyse des Silbersalzes enthalten 0,319 Silbersalz 0,231 wasserfreie Säure, woraus die Aequivalentenzahl der Säure 3809 ist.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung der Säure in dem Silbersalze, so erhält man als theoretisches Resultat:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 74 At. | Kohlenstoff | 5656,19 | — 74,62 |
| 148 — | Wasserstoff | 923,48 | — 12,19 |
| 10 — | Sauerstoff | 1000,00 | — 13,19 |
| | | 7579,67 | — 100,00 |

Die wasserhaltige Säure würde enthalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 74 At. | Kohlenstoff | 5656,19 | — 72,47 |
| 152 — | Wasserstoff | 948,44 | — 12,15 |
| 12 — | Sauerstoff | 1200,00 | — 15,38 |
| | | 7804,63 | — 100,00 |

Wenn man die Zusammensetzung der Hydromargaritinsäure nach dieser Formel mit den Zahlen vergleicht, welche durch die Analyse der an Basen gebundenen Metamargarinsäure erhalten worden sind, so ergiebt sich eine Art von Zusammenhang zwischen beiden.

Nach *Fremy's* Beobachtung kann die Hydromargaritinsäure durch Destillation übergeführt werden in Metamargarinsäure, wobei er kein anderes Produkt als Wasser bemerkte.

Wenn man nun von der Formel $C_{74}$ $H_{152}$ $O_{12}$ die Elemente abzieht von 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser,

$$
\begin{array}{rl}
 & C_{74}\ H_{152}\ O_{12} \\
\text{minus} & C_2\ H_4\ O_6 \\
\hline
\text{so bleiben} & C_{72}\ H_{148}\ O_6
\end{array}
$$

Diese Verhältnisse drücken aber genau die Zusammensetzung der wasserfreien Metamargarinsäure aus, nemlich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 72 At. | Kohlenstoff | 5503,32 | — 78,31 |
| 148 — | Wasserstoff | 923,48 | — 13,15 |
| 6 — | Sauerstoff | 600,00 | — 8,54 |
| | | 7026,80 | — 100,00 |

Wie früher schon angedeutet worden, ist die Analyse der kristallisirten Metamargarinsäure mit einem Fehler behaftet, welcher mit dieser jede weitere Vergleichung ausschliefst. Was nun zuletzt die Zusammen-

setzung der Hydromargarinsäure betrifft, die als eine Verbindung der Hydromargaritinsäure mit Metamargarinsäure angesehen werden mufs, so entspricht die Formel $C_{73}\ H_{150}\ O_9$ (in 100 Th. 75,25 Kohlenstoff, 12,62 Wasserstoff, 12,13 Sauerstoff) sehr genau der Zusammensetzung der wasserfreien, und die Formel $C_{73}\ H_{154}\ O_{11}$ (in 100 Th. 73,03 Kohlenstoff, 12,57 Wasserstoff, 14,40 Sauerstoff) derjenigen der wasserhaltigen Säure.

Nimmt man die letztere doppelt . . . . . . . . . $= C_{146}\ H_{308}\ O_{22}$
und zieht davon ab die Elemente
von 1 At. Metamargarinsäure $= C_{72}\ H_{148}\ O_6$ }
und 1 At. Hydromargaritinsäure $= C_{74}\ H_{148}\ O_{10}$ } $= C_{146}\ H_{296}\ O_{16}$
so bleiben die Elemente von 6 At. Wasser $= H_{12}\ O_6$

*Fremy's* Ansicht über die Zusammensetzung dieser Säuren entfernt sich sehr wesentlich von der so eben entwickelten. Er betrachtet nach den von ihm gewählten Formeln diese Säuren als entstanden aus Margarinsäure, zu deren Elemente die Elemente von Wasser in einer Form getreten sind, wo sie aufhören abscheidbar durch Basen zu seyn. Als Grundlage seiner Schlüsse nimmt er die Formel $C_{70}\ H_{138}\ O_8$ für den Ausdruck der Zusammensetzung der Margarinsäure an, gegen deren Richtigkeit die Analysen von *Varrentrapp* sprechen. Das Verhalten des Schwefelsäurehydrats gegen Oelsäure- und Margarinsäurehydrat gab ihm den ersten Ausgangspunkt zu einer Erklärung.

Oelsäurehydrat und Schwefelsäurehydrat vereinigen sich nemlich zu einer in Wasser löslichen Doppelsäure. Margarinsäurehydrat löst sich in Schwefelsäure, ohne aber eine feste Verbindung damit einzugehen.

Löst man hingegen eine gewisse Menge Margarinsäure in Oelsäurehydrat auf und behandelt dieses Gemisch mit Schwefelsäurehydrat, so vereinigen sich beide mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurer Margarin- und Oelsäure.

Nach *Varrentrapp* läfst sich Oelsäurehydrat mit Schwefelsäurehydrat nicht ohne Schwärzung und Zersetzung vermischen, und nach den Analysen *Miller's*, angestellt mit den Hydraten der von *Fremy* entdeckten und von ihm selbst dargestellten Säuren, weicht ihre Zusammensetzung von der von *Fremy* gefundenen ab. *Miller* erhielt:

| | Metamargarinsäure. | | Hydromargaritinsäure. | | Hydromargarinsäure. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 76,21 — 76,23 | — | 72,73 — 73,83 | — | 73,54 — 74,00 |
| Wasserstoff | 12,86 — 12,59 | — | 12,25 — 12,32 | — | 12,30 — 11,66 |
| Sauerstoff | 10,93 — 11,18 | — | 15,02 — 13,85 | — | 14,16 — 14,34 |

Die Hydromargaritinsäure schmilzt nach *Miller* bei 73°, wird aber erst bei 51° fest. Die Hydromargarinsäure schmilzt bei 70° und erstarrt bei 51°. Aus der ungewöhnlichen Differenz in dem Schmelz- und Erstarrungspunkt läfst sich vermuthen, dafs beide Säuren Gemenge von ungleicher Zusammensetzung enthalten. Die Metamargarinsäure schmilzt bei 51,5° C. und erstarrt bei 49° C.

Abgesehen hiervon entsteht nach *Fremy* die Metamargarinsäure, indem zu 1 At. Margarinsäure die Elemente von 1 At. Wasser treten.

1 At. Margarinsäure $C_{70}\ H_{138}\ O_8$
1 At. Wasser $H_2\ O$
Metamargarinsäure nach *Fremy* $C_{70}\ H_{140}\ O_9$

Die Hydromargaritinsäure entsteht auf ähnliche Weise durch Aufnahme von 4 At. Wasser in die Formel der Margarinsäure.

1 At. Margarinsäure $C_{70}\ H_{138}\ O_8$
4 At. Wasser $H_8\ O_4$
*Fremy's* Formel der Hydromargaritinsäure $C_{70}\ H_{146}\ O_{12}$

Bei der Bildung der Hydromargarinsäure aus Hydromargaritin- und Metamargarinsäure würden sich von den Elementen beider die Bestandtheile eines Atoms Wasser trennen.

| | |
|---|---|
| Hydromargaritinsäure | $C_{70}\ H_{146}\ O_{12}$ |
| Metamargarinsäure | $C_{70}\ H_{140}\ O_{9}$ |
| | $C_{140}\ H_{286}\ O_{21}$ |
| minus 1 At. Wasser | $H_{2}\ O$ |
| 2 At. Hydromargarinsäure | $C_{140}\ H_{284}\ O_{20}$ |

Diese Entwickelung in der Form, so wie sie von *Fremy* gegeben ist, giebt ein deutliches Bild über die Entstehung dieser Säuren und über die Metamorphosen, die sie durch die Einwirkung der Wärme erfahren; allein die Analysen können nicht als genügende Begründung dieser Ansicht angesehen werden. Dasselbe gilt von der vorhererwähnten Ansicht, welcher eine feste Basis in den unbestimmten Atomgewichten mangelt, so wie sie nemlich aus den Analysen der Salze dieser Säuren sich ergeben haben.

Eine von beiden abweichende Ansicht über die Constitution dieser Säuren ist von *Berzelius* aufgestellt worden, er betrachtet sie als verschiedene Oxidationsstufen eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff nach der Formel $C_{35}\ H_{70}$ zusammengesetzten Radikals, was er *Piotin* nennt, und man würde in diesen drei Säuren eine piotinige Säure, Unterpiotinsäure und Piotinsäure haben. Bezeichnet man dieses Radikal mit 2R, so ist

2R + 3O Metamargarinsäure, = Piotinige Säure,
2R + 4O Hydromargarinsäure, = Unterpiotinsäure,
2R + 5O Hydromargaritinsäure, = Piotinsäure.

Die Uebereinstimmung der von *Fremy* durch die Analyse gefundenen Zahlen der als wasserfrei betrachteten Säuren, von denen man, wie bemerkt, allen Grund hat zu glauben, dafs sie sich nur der Wahrheit nähern mit den nach diesen Formeln berechneten, ist überraschend: allein mit der Annahme dieser Constitution hört alle Einsicht in ihre Metamorphosen auf, und noch viel weniger kann man hieraus Rechenschaft über ihre Bildung geben; diefs ist aber der eigentliche Zweck einer analytischen Untersuchung.

Wie wenig die Uebereinstimmung solcher Berechnungen als Maafsstab für die Beurtheilung eines analytischen Resultates angenommen werden dürfen, ersieht man z. B. aus der folgenden Formel für die Hydromargaritinsäure, welche nach derselben als saures margarinsaures Aethyloxid angesehen werden kann. Die Formel $C_{74}\ H_{150}\ O_{12}$ giebt in 100 Theilen

| | | | *Fremy* gefunden |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 72,5 | — | 72,1 |
| Wasserstoff | 12,0 | — | 12,3 |
| Sauerstoff | 15,5 | — | 15,6 |
| | 100,00 | — | 100,00 |

und sie enthält die Elemente von

| | |
|---|---|
| 1 At. Margarinsäure | $C_{70}\ H_{134}\ O_{8}$ |
| 1 — Aether | $C_{4}\ H_{10}\ O$ |
| 3 — Wasser | $H_{6}\ O_{3}$ |
| 1 At. Hydromargaritinsäure | = $C_{74}\ H_{150}\ O_{12}$ |

## *Metolein- und Hydroleinsäure.*

Beide Säuren werden als Produkte der Metamorphose der Oelsäure oder des Oleins in dem Olivenöl erhalten, wenn letzteres mit Schwefelsäurehydrat in Berührung gebracht wird. Die Metoleinsäure bleibt bei der Darstellung der Metamargarinsäure, wenn das Gemisch beider mit Alkohol behandelt wird, zum gröfsten Theil ungelöst zurück; durch Kochen mit frischem Alkohol und Aussetzen einer niederen Temperatur, wo sich die letzten Spuren Metamargarinsäure in festem Zustande ausscheiden, bleibt zuletzt reine Metoleinsäure.

Die Hydroleinsäure bleibt bei der Darstellung der Hydromargaritinsäure im Alkohol gelöst, woraus sie durch Zusatz von Wasser gefällt

wird. Wenn man sie lange Zeit einer Temperatur von einigen Graden unter 0 aussetzt, so scheidet sich die noch gelöste Hydromargaritinsäure kristallinisch ab.

## *Metoleinsäure.*

Symb.: $m\overline{O}l + 2aq.$

Die Metoleinsäure stellt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche mischbar in allen Verhältnissen mit Aether, unlöslich in Wasser und sehr schwerlöslich in Alkohol ist. Dieser letztere Charakter unterscheidet sie sehr wesentlich von der Oelsäure und Hydroleinsäure.

Durch Destillation wird sie zersetzt in Kohlensäure und einen flüssigen Kohlenwasserstoff. Mit Bleioxid erhitzt verliert die Metoleinsäure 2 Aeq. Wasser. In den übrigen Verbindungen der Metoleinsäure mit Basen wird nach *Fremy* 1 Aeq. Wasser ersetzt durch 2 Aeq. Basis, ein Verhältnifs, was ungewöhnlich ist; die meisten metoleinsauren Salze sind saure Salze, die mit alkalischer Basis sind löslich, alle übrigen unlöslich und schwierig kristallisirbar.

## *Hydroleinsäure.*

Symb.: $h\overline{O}l + 2aq.$

Die Hydroleinsäure ist eine wenig gefärbte ölartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether und Alkohol, im unreinen Zustande besitzt sie oft einen schwachen aromatischen Geruch.

Mit Bleioxid zusammen erhitzt verliert sie 2 Aeq. Wasser, die übrigen salzartigen Verbindungen dieser Säure enthalten 2 Aeq. Metalloxid und 1 Aeq. Wasser, so dafs mithin nur 1 Aeq. Hydratwasser ersetzt ist durch die metallische Basis.

## *Zersetzungsprodukte der Metolein- und Hydroleinsäure.*

Wenn man diese beiden Säuren der Destillation unterwirft, so zerlegen sie sich in Kohlensäure, in zwei sauerstofffreie Kohlenwasserstoffverbindungen, in Elaen und Oleen, und in eine andere ölartige Flüssigkeit. Oleen und Elaen besitzen eine dem ölbildenden Gase gleiche Zusammensetzung. Sie können von einander durch ihren ungleichen Siedpunkt getrennt werden. Unterwirft man das Produkt der Zersetzung der beiden Säuren einer neuen Destillation bei 130°, so gehen die beiden Kohlenwasserstoffverbindungen über, während das beigemischte dritte ölartige Produkt zurückbleibt.

Wenn man nun das Uebergegangene mit etwas Kalilauge von beigemischten fetten Säuren befreit und eine Zeitlang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung läfst, so hat man ein reines Gemenge von Oleen mit Elaen. Beide können von einander durch vorsichtige Destillation getrennt werden. Das Oleen siedet bei 55° und destillirt zuerst über, das Elaen bleibt im Rückstand; wird dieser eine Zeitlang einer Temperatur von 100° ausgesetzt und zuletzt über trocknes Kalihydrat rectificirt, so wird ihm das beigemischte dritte ölartige Produkt, was *Fremy empyreumatisches Oel* nennt, entzogen.

## *Oleen.*

Farblose, ätherartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, von schwach knoblauchartigem, durchdringendem, ekelhaftem Geruch, sehr entzündlich mit weifser schwach ins Grünliche spielenden Flamme brennend, kaum löslich im Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether; es scheint auf den Organismus eine giftige Wirkung zu haben, indem Vögel seinem Dampf

ausgesetzt davon sterben. Der Siedpunkt des reinen Oleens ist 55°, das spec. Gewicht seines Dampfes nach dem Versuch 2,875.

## *Elaen.*

Farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, siedet bei 110°, von ähnlichem Geruch wie Oleen, unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 4,488, brennt mit weifser leuchtender Flamme. Erleidet durch concentrirte Schwefelsäure keine Veränderung. Verbindet sich mit Chlor unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Die neue Chlorverbindung ist flüssig und enthält 55,64 Kohlenstoff, 9,04 Wasserstoff, 35 Chlor.

## *Ueber die Zusammensetzung der Metolein- und Hydroleinsäure.*

*Fremy* erhielt durch die Analyse des Metoleinsäurehydrats und des metoleinsauren Silberoxids folgende Zahlen für ihre Zusammensetzung:

| | Metoleinsäurehydrat. | | Metoleinsäure im Silbersalz. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,8 | — | 77,2 |
| Wasserstoff | 11,9 | — | 12,2 |
| Sauerstoff | 12,3 | — | 10,6 |
| | 100,0 | | 100,0 |

Hieraus berechnet er folgende theoretische Zusammensetzung:

| Hydrat. | | Wasserfreie Säure. | |
|---|---|---|---|
| $C_{70}$ | — 75,9; | $C_{70}$ | — 77,3 |
| $H_{128}$ | — 11,3; | $H_{126}$ | — 11,3 |
| $O_9$ | — 12,8; | $O_8$ | — 11,4 |
| | 100,0 | | 100,0 |

Der Quantität des Wassers nach, welche aus der Metoleinsäure durch Behandlung mit Bleioxid abgeschieden wird (2 Atome), würde, wie man sieht, das Silbersalz neben 2 Aeq. Silberoxid noch 1 At. Wasser enthalten. Das Atom der wasserfreien Säure würde seyn, das Wasseratom abgezogen, $C_{70}\,H_{124}\,O_7 = 3412,2$. *Fremy* erhielt aber bei der Analyse des Silbersalzes auf 213 Säure, 70 Silberoxid, und hiernach berechnet ist das Aequivalent der Säure 4415. Zieht man hiervon 1 At. Wasser ab, so bleibt die Zahl 4303,.., welche stets noch um $\frac{1}{4}$ höher ist als die Zahl, welche *Fremy* annimmt.

Berechnet man nach dem Atomgewicht der Säure, so wie es aus dem Silbersalz erhalten worden, die Zusammensetzung der wasserfreien und der wasserhaltigen Metoleinsäure, so erhält man

| | | | |
|---|---|---|---|
| 90 At. Kohlenstoff | 6879,150 | — | 76,98 |
| 170 At. Wasserstoff | 1060,750 | — | 11,83 |
| 10 At. Sauerstoff | 1000,000 | — | 11,19 |
| | 8939,900 | — | 100,00 |

Nach diesem Atomgewicht wäre die Metoleinsäure eine zweibasische Säure, d. h. sie würde in ihren neutralen Salzen sich mit 2 At. Basis verbinden. Das Hydrat dieser Säure wäre demnach nach der Formel $C_{90}\,H_{174}\,O_{12}$, die wasserfreie nach der Formel $C_{90}\,H_{170}\,O_{10}$ zusammengesetzt. Diese Formeln geben in 100 Theilen

| | Hydrat. | | Wasserfreie Säure. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,06 | — | 76,98 |
| Wasserstoff | 11,83 | — | 11,83 |
| Sauerstoff | 13,11 | — | 11,19 |
| | 100,00 | | 100,00 |

Diese theoretischen Resultate entfernen sich im Kohlenstoffgehalte sehr wenig von denen der directen Versuche; der kleine Ueberschufs von Koh-

lenstoff liefse sich voraussehen, indem die Entfernung der letzten Spuren Metamargarinsäure auf dem befolgten Wege nicht zu erwarten steht.

Nimmt man diese Formel als richtig an, so erklärt sich die Zersetzung des Metoleinsäurehydrats durch die Einwirkung der Wärme auf eine höchst einfache Weise; es trennen sich nemlich davon die Elemente von 5 Atomen Kohlensäure und 2 At. Wasser, es bleibt in Folge der Abscheidung derselben ein dem ölbildenden Gase gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff.

$$\begin{array}{l} C_{90}\,H_{174}\,O_{12} \\ \text{minus}\ \underline{C_5\ \ H_4\ \ O_{12}} = 5CO_2 + 2H_2O \\ C_{85}\,H_{170} \end{array}$$

Diese Formel kann zwei Kohlenwasserstoffverbindungen ausdrücken, wovon die eine das Oleen aus $C_{40}\,H_{80}$, die andere des Elaen aus $C_{45}\,H_{90}$ besteht. *Fremy* fand nemlich das spec. Gewicht des Dampfes des Elaen = 4,488, woraus sich ergiebt, dafs 1 Vol. 4½ Vol. (45) Kohlenstoff auf 9 Vol. (90) Wasserstoff enthält; hiernach erhält man für das berechnete spec. Gewicht 4,4117. In der Chlorverbindung, welche das letztere bildet, würden hiernach 10 At. Wasserstoff ersetzt durch ihre Aequivalente an Chlor, und diese Verbindung würde in 100 Theilen geben

| | | | |
|---|---|---|---|
| 45 At. Kohlenstoff | 3439,575 | — | 55,91 |
| 80 At. Wasserstoff | 499,180 | — | 8,11 |
| 10 At. Chlor | 2213,25 | — | 35,98 |
| | 6152,065 | — | 100,00 |

Nach *Fremy* enthält diese Verbindung 1 Vol. Elaen 4,5C + 9H auf 1 Vol. Chlor, allein die grofse Menge Chlorwasserstoff, die sich bei seiner Bildung entwickelt, ist ein directer Beweis gegen diese Zusammensetzung.

Was die Zusammensetzung der Hydroleinsäure betrifft, so ist sie nach *Fremy*

| | Hydrat. | | | | In den Salzen. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73,9 | — | 74,38 | — | 75,5 | — | 75,33 |
| Wasserstoff | 11,8 | — | 11,92 | — | 12,4 | — | 11,86 |
| Sauerstoff | 14,3 | — | 13,70 | — | 12,1 | — | 12,81 |
| | 100,0 | — | 100,00 | | 100,0 | — | 100,00 |

Hieraus berechnet *Fremy* die folgende Zusammensetzung, welche doppelt genommen ist, um die halben Aequivalente zu vermeiden.

| Hydrat. | | | Wasserfreie Säure. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $O_{70}$ | — | 74,47 | $C_{70}$ | — | 75,9 |
| $H_{150}$ | — | 11,62 | $H_{122}$ | — | 11,3 |
| $O_{10}$ | — | 13,91 | $O_9$ | — | 12,8 |
| | | 100,00 | | | 100,0 |

Man bemerkt leicht, dafs die Analysen mit dem theoretischen Resultat sehr wenig Uebereinstimmung zeigen. Die wasserfreie Hydroleinsäure wäre hiernach isomerisch mit der wasserhaltigen Metoleinsäure, und die Formel $C_{90}\,H_{174}\,O_{12}$ würde ebensogut die Zusammensetzung der wasserfreien Hydroleinsäure ausdrücken und ihre Zersetzungsweise durch die Wärme erklären können. Nach *Fremy* wird das Aeq. der Säure durch durch die Zahl 3468,4 ausgedrückt, aber aus seiner Analyse des Bleisalzes ergiebt sich für 1 Aeq. Säure die Zahl 11254, und der des Silbersalzes die Zahl 5770,..., welche sehr weit von der angenommenen sich entfernen.

## *Verhalten der fetten Körper zu salpetriger Säure.*

### *Elaidin.*

*Poutet* machte die Entdeckung, dafs Olivenöl und mehrere andere flüssige fette Körper bei Berührung mit kalt bereitetem saurem salpeter-

saurem Quecksilberoxidul fest werden und eine wachsartige Beschaffenheit annehmen. Diese Beobachtung wurde der Gegenstand einer Untersuchung von *Boudet*, als deren Resultat sich die Auffindung eines eigenthümlichen Körpers herausstellte, den man als eine salzartige Verbindung einer eigenthümlichen Säure, der *Elaidinsäure*, mit Glyceryloxid betrachten kann. *Boudet* wies ferner nach, dafs die Eigenschaft des salpetersauren Quecksilberoxiduls diesem Salz nicht an und für sich, sondern der salpetrigen Säure angehört, welche entweder fertig gebildet in der Auflösung desselben vorhanden ist, oder durch die Berührung mit dem fetten Oele gebildet wird.

Das Festwerden der Oele findet statt, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure vermischt, in welcher die darin enthaltene salpetrige Säure vorzugsweise wirkt. Je nach der gröfseren oder geringeren Menge derselben dauert es kürzere oder längere Zeit zur Hervorbringung dieser Veränderung. Eine Mischung von 3 Th. Salpetersäure von 38° B. mit 1 Th. Untersalpetersäure ($N_2O_4$), so wie man sie durch Destillation des salpetersauren Bleioxids erhält, mit Olivenöl gemischt, zeigte folgendes Verhalten:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Th. | Untersalpetersäure | mit 33 Th. | Olivenöl | gemengt wurde fest in | 70 Min. |
| 1 — | — | 50 — | — | | 78 — |
| 1 — | — | 75 — | — | | 84 — |
| 1 — | — | 100 — | — | | 130 — |
| 1 — | — | 200 — | — | | 435 — |
| 1 — | — | 400 — | — | zeigte keine Veränderung. | |

Die geringe Menge salpetriger Säure, welche nöthig ist, um die Verwandlung des Olivenöls in eine feste Masse hervorzubringen, so wie die Erfahrung, dafs sie bei manchen Oelen, namentlich beim Ricinusöl, ersetzt werden kann durch schweflige Säure, macht seine Wirkungsweise zu einem bis jetzt nicht gelösten Problem.

Das Mandelöl, Acaciennufsöl, Repsöl, Ricinusöl, Haselnufsöl theilen die Eigenschaft des Olivenöls, durch rauchende Salpetersäure oder salpetersaures Quecksilberoxidul fest zu werden.

Leinöl, Hanföl, Nufsöl, Mohnöl, Buchecker öl, lauter sogenannte trocknende Oele, erleiden durch die nemlichen Körper, ausser einer braunen Färbung, keine bemerkbare Veränderung. Eine Beimischung derselben zu den genannten fetten nicht trocknenden Oelen verzögert ihr Festwerden. 1 Th. Mohnöl zu einer Mischung von 100 Th. Olivenöl und 4 Th. des angegebenen Gemenges von Salpetersäure und Untersalpetersäure verzögert das Festwerden um 40 Minuten; bei einem Gehalte von 5 p. c. dauert es 90 Minuten länger.

Das Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die fetten nicht trocknenden Oele ist bei allen von einerlei Beschaffenheit, es stellt eine gelbliche feste Masse dar, auf deren Oberfläche sich nach einigen Tagen eine Art von Efflorescenz von leichter wolliger Beschaffenheit zeigt; mit Alkohol erwärmt und gewaschen wird sie vollkommen weifs. Die von dem Alkohol gelöste gelbe färbende Substanz nimmt mit Alkalien eine ziegelrothe dunkle Färbung an. Mit salpetriger Säure dargestellt besitzt sie keine saure Reaction. Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul erhalten reagirt sie sauer und enthält ein Quecksilbersalz; das letztere zerlegt sich nach und nach, es scheidet sich metallisches Quecksilber ab, wodurch die Masse eine graue Farbe annimmt.

Wird die mit siedendem Alkohol behandelte weifs gewordene Masse zwischen Druckpapier stark geprefst, die trockne Masse in warmem Aether gelöst und einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, oder mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, so scheidet sich reines Elaidin aus; die über den feinen Kristallen stehende Mutterlauge besitzt eine dunkelrothe Farbe, durch Waschen mit kaltem Aether kann sie entfernt werden.

Das Olivenöl und die andern Oele, welche zur Bildung des Elaidins Veranlassung geben, enthalten nach der gewöhnlichen Annahme Glyceryloxid in Verbindung mit Oelsäure und Margarinsäure, man erhält als Pro-

dukt einen in seinen Eigenschaften stets gleichen Körper, aus dem sich weder Oelsäure noch Margarinsäure scheiden läfst; es ist klar, dafs die Elemente beider Säuren Antheil genommen haben an der Bildung des *Elaidins.*

Es ist erwähnt worden, dafs das Elaidin eine eigenthümliche Säure enthält, die Elaidinsäure in Verbindung mit Glyceryloxid; behandelt man es mit Alkalien, so wird Glyceryloxidhydrat abgeschieden und man erhält ein elaidinsaures Salz mit alkalischer Basis.

Das Elaidin enthält als Hauptbestandtheil Glyceryloxid und Elaidinsäure, allein neben der letzteren ist darin eine Verbindung von Oelsäure mit Glyceryloxid enthalten; das aus Olivenöl dargestellte enthält *Margarin*, das aus Mandelöl ist frei von Margarin. Wird das Elaidin mit Alkalien verseift, so scheidet sich Glyceryloxid ab, und das Alkali vereinigt sich mit Elaidin-, Oelsäure und Margarinsäure. Es entsteht ein dicker durchsichtiger Seifenleim, aus dem sich in der Wärme, bei Zusatz von Wein- oder Schwefelsäure, ein Gemenge der genannten fetten Säuren in Gestalt eines flüssigen Oels auf der Oberfläche abscheidet; es erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, welche bei 38,5° schmilzt (reine Elaidinsäure schmilzt bei 44°; *Meyer*).

Die Oelsäure läfst sich direct in Elaidinsäure durch Berührung mit salpetriger Säure verwandeln, wobei man die Bildung des schon erwähnten rothen Körpers bemerkt. Reine Margarinsäure für sich geht aber unter denselben Umständen nicht in Elaidinsäure über. Wird sie hingegen in Oelsäure gelöst, so verschwinden beide und man erhält an ihrer Stelle nur Elaidinsäure (?). Dieses Verhalten ist um so bemerkenswerther, da die feste Verbindung von Olein und Margarin in dem Zustande, wie man sie aus erstarrtem Olivenöl durch Auspressen erhält, bei Berührung mit Untersalpetersäure nur theilweise in Elaidin verwandelt wird; das Olein geht in diesem Fall allein in Elaidin über, während das Margarin nicht verändert wird (?) (*Pelouze* und *Boudet*).

Behandelt man das erhaltene Gemenge von Elaidin mit Margarin, dessen Schmelzpunkt zwischen beiden liegt, mit Alkalien, und das gebildete elaidin- und margarinsaure Alkali mit einer Säure, so hat man ein Gemenge von Elaidinsäure und Margarinsäure, welches in siedendem Alkohol gelöst beim Erkalten sich scheidet in Margarinsäure, die herauskristallisirt, und in Elaidinsäure, welche in der Mutterlauge bleibt. (*Pelouze* und *Boudet*.)

In allen Fällen verwandelt sich das Olein und die Oelsäure der fetten nicht trocknenden Oele, das Olein des Menschen- und Schweineschmalzes, bei Berührung mit Untersalpetersäure in Elaidin oder Elaidinsäure.

Das reine Stearin oder seine Verbindung mit Olein, so wie sie der feste Theil der Kakaobutter darstellt, geht unter keinerlei Bedingungen in Elaidin über (*Pelouze* & *Boudet*). Behandelt man Schweineschmalz mit Untersalpetersäure, so nimmt es eine bei weitem festere Beschaffenheit an, als es vorher besafs, und bei der Verseifung dieser Verbindung mit Alkalien findet man diese mit einem Gemenge von fetten Säuren vereinigt, dessen Schmelzpunkt bei weitem höher ist (57—58°) als der Schmelzpunkt der Elaidinsäure (*Boudet*). Löst man Stearinsäure in einem trocknenden Oele auf und behandelt diese Lösung auf die nemliche Weise, wie das Olivenöl, mit Untersalpetersäure, so geht sie nicht in Elaidinsäure über (*Pelouze* & *Boudet*).

Das Elaidin aus Olivenöl ist blendend weifs, undeutlich kristallinisch, es schmilzt bei 32° (*Meyer*), bei 36° (*Boudet*), löst sich leicht und in Menge in Aether, in 200 Th. siedendem Weingeist von 0,8978 spec. Gewicht. *Meyer* fand für seine Zusammensetzung in 100 Theilen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 78,363 | — | 78,412 |
| Wasserstoff | 12,051 | — | 12,006 |
| Sauerstoff | 9,586 | — | 9,582 |

Der trocknen Destillation unterworfen erhält man brennbare Gasarten, Akrolein, unveränderte Elaidinsäure (?) und Fettsäure.

Mit Alkali verseift, erhält man bei Zersetzung der Seife mit Säuren unreine Elaidinsäure, welche bei 38° schmilzt und deren Schmelzpunkt zuletzt, bei häufigen Kristallisationen aus Alkohol, auf 42° steigt. (*Meyer*, *Laurent*.)

*Laurent* erhielt in der Analyse dieser bei 42° schmelzenden Säure

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 76,40 |
| Wasserstoff | 12,27 |
| Sauerstoff | 11,33 |

er berechnet hierauf die Formel $C_{70}\ H_{136}\ O_6$. Das Aequivalent der Elaidinsäure würde hiernach seyn 3499,7.

In der Zusammensetzung des Elaidins bemerkt man leicht, dafs sein Kohlenstoffgehalt höher ist als der des Elaidinsäurehydrats, was nicht stattfinden könnte, wenn die fetten Säuren in diesem Körper vereinigt wären mit einem Oxid, was, wie das Glyceryloxid gewöhnlich angenommen wird, 5 At. Sauerstoff enthält.

Behandelt man Elaidin mit einem grofsen Ueberschufs Untersalpetersäure, so wird es schnell flüssig und Elaidinsäure und Glyceryloxid, welche darin enthalten sind, erleiden beide eine neue Veränderung. Man findet an ihrer Stelle eine an Sauerstoff reichere Säure wieder, die aber nicht an Glyceryloxid, sondern an Ammoniak gebunden ist. Dieses Ammoniak wird durch Säuren nicht entzogen und durch die Einwirkung von Alkalien entwickelt es sich nur allmählig. (*Pelouze & Boudet*.)

## *Verhalten des Ricinusöls gegen salpetrige Säure.*

Bringt man Ricinusöl mit kalt bereitetem salpetersaurem Quecksilberoxidul oder mit salpetriger Säure zusammen, so färbt sich das Oel goldgelb und in kürzerer oder längerer Zeit erstarrt es zu einer gelben, durchscheinenden, wachsartigen, kristallinisch gestreiften Masse; bei einem grofsen Verhältnifs salpetriger Säure wird das Erstarren verlangsamt, bei einem Ueberschufs derselben entsteht plötzlich eine starke Wärme- und Gasentwickelung und das Oel nimmt, indem es undurchsichtig wird, eine zähe Beschaffenheit an.

Wenn das Oel durch die Einwirkung der salpetrigen Säure fest geworden ist, so beobachtet man eine schwache, aber lange dauernde Entwickelung von reinem Stickgas, dessen Volum zuletzt gleich ist dem Volum des erstarrten Oels. Bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxiduls findet sich, wie bei seiner Wirkung auf das Olivenöl, ein Theil des Oxiduls zu Metall reducirt.

## *Palmin.*

Wird das festgewordene Ricinusöl mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und diese Auflösung erkalten gelassen, so erhält man daraus eine Kristallisation von Palmin in kleinen undeutlich kristallinischen Körnern.

In reinem Zustande ist das Palmin weifs, es schmilzt bei 62° und erstarrt zu einer nicht kristallinischen, wachs- oder vielmehr harzartigen sehr zerbrechlichen Masse. Mit Wasser gekocht verbreitet es einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch. Bei 30° löst der Alkohol die Hälfte seines Gewichts Palmin auf; es ist sehr löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Wird das Palmin der Destillation unterworfen, so erhält man ein flüchtiges Oel und eine nichtflüchtige ölartige Säure, welche mit Bittererde ein festes in Alkohol lösliches Salz bildet. Wenn die Hälfte des Palmins überdestillirt ist, so erstarrt der Rückstand plötzlich, ähnlich wie in der Destillation des Ricinusöls, zu einer aufgeblähten festen Masse.

Von kaustischen Alkalien wird das Palmin wie die fetten Körper verseift, es entsteht Glyceryloxid und eine eigenthümliche Säure, welche mit dem Alkali ein den gewöhnlichen Seifen in seinen Eigenschaften ähnliches Salz bildet.

## *Palminsäure.*

Zur Darstellung dieser Säure wird dem durch Behandlung des Palmins mit kaustischer Kalilauge erhaltenen Seifenleim eine gewisse Quantität Kochsalz zugesetzt, bis eine Scheidung der Seife vom Wasser eintritt. Man läfst erkalten, löst die gebildete Natronseife zum zweitenmal in Wasser und scheidet sie wieder vom Wasser durch Kochsalz. Die gereinigte Verbindung der Palminsäure mit Natron wird sodann durch Weinsäure zersetzt. Nach dem Erstarren der abgeschiedenen fetten Säure, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, wird sie in der Kälte in Alkohol gelöst und diese Auflösung an der Luft verdunsten lassen, wo reines Palminsäurehydrat kristallisirt. Sättigt man siedenden Alkohol mit Palminsäurehydrat, so ereignet es sich häufig, dafs nach dem Erkalten der Auflösung die gröfste Menge der aufgelösten Säure sich in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit (palminsaures Aethyloxid [?]) auf die Oberfläche begiebt.

Palminsäurehydrat kristallisirt in weifsen seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 50° schmelzen und sich mit grofser Leichtigkeit in Alkohol und Aether lösen.

Wird die Palminsäure der Destillation unterworfen, so beobachtet man einen starken eigenthümlichen Geruch, und es destillirt ein ölartiger Körper über, welcher beim Erkalten butterartig erstarrt. Gegen Ende der Operation geht ein gelbes brenzliches Oel über und im Rückstand bleibt nur eine kleine Menge Kohle.

Beim Erhitzen des Destillats mit Wasser erhält man ein flüchtiges Oel und im Rückstand eine fette Säure, welche in ihren Eigenschaften identisch zu seyn scheint mit Palminsäure.

Die Palminsäure bildet mit Natron ein neutrales und ein saures Salz. *Palminsaures Silberoxid* ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher 33,25 p. c. Silberoxid enthält.

## *Wirkung der schwefligen Säure auf Ricinusöl.*

Leitet man einen Strom schwefligsaures Gas durch Ricinusöl, so wird es unter Absorbtion des Gases flüssiger und nach einiger Zeit erstarrt es zu einer festen Masse.

Die sich bildende feste Masse ist vollkommen weifs, schmilzt bei 66°, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, und giebt bei seiner Verseifung Palminsäure, welche bei 50° schmilzt.

Die Entstehung des Palmins und der Palminsäure durch die Einwirkung der schwefligen Säure ist höchst sonderbar und verdient eine genauere Untersuchung.

## *Verhalten der Fette gegen Metalloxide.*

### *Seifen* und *Pflaster.*

Die eigenthümlichen Veränderungen, welche die fetten Körper durch Alkalien und Bleioxid erfahren, sind am längsten bekannt.

Die Verbindungen, welche durch die ersteren entstehen, heifsen *Seifen*, die Bleioxidverbindungen heifsen *Pflaster*.

In dem alten Testamente wird die Seife von Jesaias erwähnt. *Galen*, *Oribasius Aegineta* und *Aetius* erwähnen der gallischen; *Plinius* bemerkt, dafs die beste aus Ziegentalg und Holzasche bereitet werde, und bei den Deutschen eine feste und eine weiche Seife im Gebrauch sey.

Die Zusammensetzung der Seifen und Pflaster und ihre Bildungsweise war bis auf *Chevreul* als gänzlich unbekannt anzusehen; vor 1813 hielt man sie für Verbindungen von Alkalien oder Bleioxid mit Fett oder Oel, von denen die ersteren die Fähigkeit der Seife, sich in Wasser aufzulösen, vermittelten; man hatte zwar beobachtet, dafs das Oel oder Fett aus einer Seife abgeschieden, sich leichter wie vorher in Alkohol auflöse, und beim unmittelbaren Zusammenbringen mit Alkali wieder die Seife herzustellen vermöge, allein diefs blieben isolirte Beobachtungen, an die sich keine Art von Vorstellungen anknüpfen liefsen. Die wichtigste Entdeckung unter diesen war ohnstreitig die des Oelzuckers von *Scheele*, oder des Glyceryloxidhydrats bei der Pflasterbereitung aus Olivenöl und Bleioxid; es war diefs die einzige, welche den Entdeckungen des grofsen Naturforschers voranging, dem man die Kenntnifs von der Natur der Fette überhaupt, sowie über ihr allgemeines und besonderes Verhalten verdankt.

Bei der Untersuchung einer Seife beobachtete 1813 *Chevreul*, dafs ihre Auflösung in heifsem Wasser mit einer grofsen Menge Wasser vermischt sich trübte, und eine perlmutterglänzende Materie fallen liefs, welche er aus Alkali und einer bis dahin unbekannten fetten Materie von entschieden sauren Eigenschaften zusammengesetzt fand. Dies war der Ausgangspunkt einer der grofsartigsten Arbeiten, welche die Geschichte der Chemie aufweist, in welcher er nicht allein eine grofse Reihe bis dahin unbekannter Verbindungen entdeckte, sondern auch die Grundlagen aller gegenwärtig herrschenden Methoden in der Analyse und Untersuchung organischer Materien überhaupt feststellte. Sein hoher philosophischer Geist erkannte zu einer Zeit, wo Forschungen dieser Art nur wenig Anklang und Aufmunterung fanden, dafs die Elementaranalyse für sich allein nur ein schwaches Hülfsmittel ist, um zur sicheren Erkenntnifs der Zusammensetzung eines complexen organischen Körpers zu gelangen, dafs zur Controle und Beurtheilung ihrer Richtigkeit ein gründliches Studium der Veränderungen gehöre, welche diese Körper durch die Einwirkung anderer erfahren, und dafs zuletzt nur die Kenntnifs der Quantitäten der hierbei gebildeten Produkte und ihrer Zusammensetzung zu einer unzweifelhaften Kenntnifs der Zusammensetzung des Körpers führe, aus dem sie entstanden sind.

Das gegenwärtig herrschende Princip einer jeden organischen Untersuchung, einen Körper nemlich einer Reihe von Veränderungen zu unterwerfen, und aus der Ausmittelung des Zusammenhangs dieser Veränderungen seine Zusammensetzung zu begründen, diefs Princip verdankt man *Chevreul*. Es führte ihn den richtigen Weg zu zahlreichen Entdeckungen, und schützte ihn vor Fehlern zu einer Zeit, wo alles Irrthum war, was nur entfernt die Kenntnifs der complexen organischen Materien berührte. In der ganzen Zeit, wo man den hohen Werth dieses Princips nicht anerkannte, machte man Analysen und Beobachtungen, aber man machte keine, welche geeignet waren, klare Vorstellungen zu begründen, und Licht in einem undurchdringlichen Dunkel zu verbreiten. Erst seit 1824, wo *Dumas* und *Boullay* dieses Princip auf die Untersuchung der zusammengesetzten Aetherarten anwandten, gab seine Anwendung auf organische

Untersuchungen überhaupt den Impuls zu dem aufserordentlichen Aufschwung, den seither die organische Chemie genommen hat.

*Chevreul* zeigte, dafs alle unter dem Namen Schmalz, Oel und Talg begriffenen Fette aus drei in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit einander vereinigten Materien, aus einer bei gewöhnlicher Temperatur und unter 0° stets flüssigen Substanz, dem *Olein*, und aus zwei festen Fetten, wovon er das eine mit *Stearin* (aus Hammelstalg), das andere mit *Margarin* bezeichnete, beide durch ihren Schmelzpunkt und durch die Säuren von einander verschieden, die man durch ihre Zersetzung daraus erhält.

Bei der Behandlung eines Fettes d. h. einer Glyceryloxidverbindung mit einer metallischen Basis, mit einem Alkali, Blei- oder Zinkoxid, tritt Zersetzung ein; die Alkalien oder Metalloxide vereinigen sich mit den darin enthaltenen fetten Säuren, die ersteren zu löslichen Seifen, die andern zu unlöslichen Salzen, zu Pflastern. Das Glyceryloxid verbindet sich in dem Moment seiner Trennung von den fetten Säuren mit Wasser und bildet damit Glyceryloxidhydrat oder Oelsüfs, Oelzucker.

Das Gewicht des Glyceryloxidhydrats addirt zu dem der wieder abgeschiedenen Hydrate der fetten Säuren beträgt mehr als die Menge des zur Seifenbildung genommenen Fettes. Dieser Gewichtsüberschufs erklärt sich aus dem Wasseraufnehmen des Glyceryloxids und der fetten Säuren, welche im freien Zustande als Hydrate wieder erhalten werden.

Bei der Zersetzung der Fette durch Alkalien werden aufser den genannten Produkten keine andern gebildet, und bei Abschlufs oder Zutritt der Luft geht die Seifenbildung auf gleiche Weise von statten. Nur wenn die fetten Körper Verbindungen von Glyceryloxid mit flüchtigen riechenden Säuren enthalten, besitzen die gebildeten Seifen Geruch.

Bei der Anwendung von starken Laugen trennen sich die gebildeten Seifen von der concentrirten Flüssigkeit, und sammeln sich auf der Oberfläche derselben; das Glyceryloxid bleibt stets in Auflösung in der alkalischen Flüssigkeit. Bei der Anwendung von schwachen verdünnten Laugen bleibt die gebildete Seife in der heifsen Flüssigkeit gelöst; beim Erkalten erstarrt sie zu einer gallertartigen, mehr oder weniger schmierigen, weifsen undurchsichtigen oder durchscheinenden Masse, zu dem sogenannten *Seifenleim.*

Man unterscheidet *feste harte Seifen* und *Schmierseifen;* die letzteren werden aus trocknenden Oelen erhalten, und enthalten als alkalische Basis das Kali; um die Consistenz dieser Seifen zu verstärken, werden Talg oder fette Oele bei der Fabrikation zugesetzt, welche für sich feste Seifen bilden.

Die harten Seifen enthalten als Basis das Natron, und werden im Allgemeinen aus vegetabilischen nichttrocknenden Oelen oder Talgarten dargestellt.

Die Natronseifen werden in Frankreich und England direct mit kaustischer Soda und Fett, in Deutschland durch wechselseitige Zersetzung von Kaliseifen mit Chlornatrium dargestellt.

Die im Handel vorkommenden Seifen, aus vegetabilischen Fetten dargestellt, bestehen aus Gemengen von ölsaurem und margarinsaurem Alkali; die aus thierischen Fetten sind Salze mit alkalischer Basis von Talg-, Margarin- und Oelsäure.

Die Natron- und Kaliseifen sind leicht in heifsem Wasser und Alkohol löslich, Zusatz von vielem Wasser zur wässerigen Auflösung bewirkt eine Scheidung, die neutralen Salze der Talg- und Margarinsäure zerlegen sich in freies Alkali, was gelöst bleibt, und in saures talg- oder margarinsaures Alkali, was in Gestalt von kristallinischen perlmutterglänzenden Flittern sich zu Boden setzt.

Die äufsere Beschaffenheit der Seifen, die Festigkeit nemlich oder die Weichheit, hängt von ihrem Verhalten zum Wasser ab. Die Seifen sind hart, wenn sie das Wasser, was sie enthalten, durch blofse Aussetzung

an die Luft bei gewöhnlicher Temperatur verlieren, und lösen sich langsam in Wasser, ohne sich zu zertheilen. Die weichen Seifen können im Gegentheil an der Luft nicht getrocknet werden, sie halten mehr oder weniger Wasser zurück, wodurch sie weich oder gelatinös werden. Im trocknen Zustande mit Wasser übergossen lösen sie sich darin auf, indem sie zerfliefsen.

In Hinsicht auf die Basen findet sich stets, dafs die Kaliseifen leichter in Wasser löslich sind, als die Natronseifen.

Das talgsaure *Natron* kann als der Typus der harten Seifen betrachtet werden; mit dem 10fachen Gewicht Wasser in Berührung, erleidet es keine bemerkbare Veränderung.

Das talgsaure *Kali* bildet mit derselben Menge Wasser einen dicken Schleim.

Oelsaures Natron ist in 10 Theilen Wasser löslich. Das ölsaure Kali löst sich in 4 Theilen, und bildet mit 2 Theilen Wasser eine Gallerte; es besitzt eine so grofse Anziehung zum Wasser, dafs 100 Th. davon in feuchter Luft 162 Th. absorbiren. Die Margarinsäure verhält sich ähnlich wie die Talgsäure. Es folgt hieraus von selbst, dafs die Seifen um so weicher sind, je mehr ölsaures, und um so härter, je mehr talg- und margarinsaures Salz sie enthalten.

Die Natronseifen zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Kochsalz, oder gegen eine Auflösung davon in Wasser. Der Natronseife geht nemlich, wie den thierischen Materien, der Muskelfaser etc., die Fähigkeit ab, von Kochsalzlösung bei einem gewissen Concentrationsgrade durchdrungen zu werden, oder sich darin aufzulösen, und diese merkwürdige Eigenschaft, welche andere Salze, wenigstens essigsaures Kali, ebenfalls, wiewohl in weit schwächerem Grade besitzen, läfst sich als die Hauptbedingung, wenn auch nicht der Seifenbildung, wohl aber der Seifenfabrikation betrachten, von ihr ist die Abscheidung alles freien Alkali's, des Glyceryloxids, die Reinigung also und die Form, sowie der Wassergehalt abhängig, in welcher die Seife im Handel vorkommt.

Bringt man feinzertheilte Seife in dem Zustande, wie sie im Handel vorkommt, in eine bei gewöhnlicher Temperatur völlig gesättigte Auflösung von Kochsalz, so schwimmt sie darauf ohne davon benetzt zu werden, erhitzt man sie damit zum Sieden, so vertheilt sie sich ohne zu schäumen in Gestalt von gallertartigen Flocken, welche auf der Auflösung sich sammeln, und nach dem Erkalten sich zu einer festen Masse wieder vereinigen, aus der die Kochsalzlösung abfliefst wie Wasser von Fett.

Nimmt man von den gallertartigen Flocken aus der heifsen Flüssigkeit heraus und läfst sie erkalten, so erstarren sie zu einer undurchsichtigen festen Masse, welche beim Zerdrücken zwischen den Fingern sich zu feinen Blättern zertheilt, ohne dafs Theile davon zwischen denselben kleben bleiben.

Ist die Kochsalzlösung nicht gesättigt, enthält sie also weniger Salz, als sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedhitze aufzunehmen vermag, so tritt eine Theilung des Wassers ein; die Seife nimmt eine gewisse Quantität Wasser in sich auf, die Flocken zertheilen sich beim Sieden in der Flüssigkeit. Aber selbst wenn das Wasser nur $1/_{400}$ Kochsalz enthält, tritt beim Sieden keine Lösung ein.

Läfst man die mit verdünnter alkalisch gemachter Kochsalzlösung gekochte Seife in der Flüssigkeit erkalten, so sammelt sie sich ebenfalls wieder auf der Oberfläche, und erstarrt zu einer Masse, deren Zustand der Festigkeit oder Weichheit abhängig ist von dem Grade der Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser, das heifst von dem Wassergehalte, den sie aus der Kochsalzlösung aufgenommen hat.

Läfst man die verdünnte Kochsalzlösung mit der Seife längere Zeit sieden, so blähen sich die wasserreichen Flocken der zertheilten Seife, die Mischung nimmt eine zähe schaumartige Beschaffenheit an; auf einen Spatel

genommen bemerkt man aber stets, dafs die Flocken in der wässerigen salzartigen Flüssigkeit nicht gelöst sind, dafs die letztere sich davon trennt und abfliefst, während die Flocken der Seife an dem Spatel hängen bleiben. Die erkalteten und erstarrten Flocken sind alsdann schmierig und klebend an den Fingern beim Druck oder Zertheilen, und diese Klebrigkeit nimmt bis zu einem gewissen Grade mit ihrem Wassergehalt zu.

Beim fortgesetzten Sieden verändert sich die Beschaffenheit dieser Mischung; in dem Verhältnifs nemlich, als die Salzlösung durch die Verdunstung Wasser verliert, entzieht sie das verlorne Wasser den gallertartigen Flocken wieder, diese nehmen eine minder vertheilte Beschaffenheit an, die siedende Mischung fährt fort zu schäumen, allein die Schaumblasen werden gröfser.

Es kommt zuletzt ein Zeitpunkt, wo die Salzlösung den Punkt ihrer Sättigung erreicht hat; vor demselben sieht man grofse glänzende mit Farben spielende Blasen sich bilden, und ganz kurze Zeit darauf verschwindet aller Schaum, die Flüssigkeit siedet ohne ferner in die Höhe zu steigen oder consistente Blasen zu werfen, alle Seife findet sich in einer durchscheinenden, durch dazwischenliegende Kochsalzlösung mehr oder weniger zertheilte, Masse auf der Oberfläche derselben; sie ist jetzt in den Zustand übergegangen, wo Kochsalzlösung und Seife sich gegenseitig kein Wasser mehr entziehen. Diesen Zustand bezeichnen die Seifensieder mit *Kern.* Wird die weiche Seife aus der heifsen Flüssigkeit herausgenommen und in passenden Vorrichtungen erkalten lassen, wobei man, so lange sie noch weich ist, durch Umrühren eine völlige Vereinigung der Seife und Zusammenfliefsen der Salzauflösung bewirkt, so ist sie nach dem Erkalten so fest, dafs sie nur schwierig einen Eindruck mit den Fingern annimmt, sie hat alles klebende völlig verloren, und ist nun in dem Zustande, in welcher sie *Kernseife* genannt wird.

Aus einer concentrirten alkalischen Auflösung von Seife in Wasser scheidet sich die aufgelöste Seife bei Zusatz von Kochsalz oder Kochsalzlösung in gallertartigen Flocken ab, und es entsteht eine Mischung, die sich genau so verhält, wie die feste Seife, die man mit verdünnter Kochsalzlösung sieden liefs.

Kohlensaures Kali und Kalihydrat verhalten sich in concentrirten Lösungen genau wie Kochsalz, d. h. sie bewirken eine Scheidung der aufgelösten Seife von der alkalischen Flüssigkeit, in der sie absolut unlöslich ist.

Die Anwendung des eben angeführten Verhaltens auf die Seifenfabrikation ergiebt sich von selbst. Das Fett wird mit der kaustischen Lauge bis zum völligen Verschwinden aller fetten Theile im Sieden erhalten, die Lauge darf nur bis zu einem gewissen Grade concentrirt seyn, sie mufs so viel Wasser enthalten, dafs die gebildete Seife darin vollkommen gelöst bleibt. Man kann z. B. Talg mit Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht Tage lang im Sieden erhalten, ohne dafs sich Seife bildet; wird die Lauge concentrirter, so entsteht eine theilweise Verseifung des Talgs, aber die Seife löst sich nicht in der Flüssigkeit auf, sondern sie scheidet sich als feste Masse auf der Oberfläche derselben ab; giefst man nun nach und nach Wasser zu und fährt fort zu sieden, so wird bei einem gewissen Punkte die Masse plötzlich schleimig und dick, und bei mehr Wasser entsteht eine Art zäher Emulsion, *Seifenleim*, welche, wenn Alkali genug vorhanden ist, bei fortgesetzter Erhitzung vollkommen klar und durchsichtig wie der hellste Zuckersyrup wird, sie läfst sich in diesem Zustande in lange Fäden ziehen, welche beim Erkalten entweder durchsichtig bleiben, wie bei der Schmierseife, oder milchig und gallertartig werden. So lange die heifse Masse, auf einem Spatel im Abfliefsen betrachtet, den mindesten Schein von Trübheit besitzt, opalisirt, so mufs das Sieden fortgesetzt oder der Zusatz von Alkalilauge vermehrt werden. Bei vorwaltendem Alkaligehalte hängt das Trübbleiben des Seifenleims entweder von noch nicht vollendeter Zersetzung des Fettes, oder vom Mangel an Wasser ab; die

erstere entdeckt man leicht, wenn eine kleine Quantität der Masse, in destillirtem Wasser gelöst, eine trübe Flüssigkeit giebt; ist diese Auflösung klar und durchsichtig, so ist die Verseifung vollkommen; enthält die Lauge freien Kalk, so wird der Seifenleim ebenfalls nicht vollkommen klar, in diesem Fall bewirkt Zusatz von kohlensaurem Alkali augenblicklich die vollkommenste Klärung der Flüssigkeit.

Um die Trennung der Seife vom Wasser, freien Alkali und Glyceryloxid zu bewerkstelligen, wird dem siedenden Seifenleim eine gewisse Quantität Kochsalz nach und nach zugesetzt, bei jedem Zusatz wird die völlige Auflösung des Zugesetzten abgewartet, es tritt sehr bald in der Flüssigkeit Gerinnung ein; mit dem ersten Zusatz von Kochsalz vermehrt sich die Consistenz des klaren Seifenleims, mit jedem weiteren wird er dünnflüssiger, er verliert seine fadenziehende Beschaffenheit und fällt von einem Spatel in kurzen dicken Massen ab. Sobald die Gerinnung völlig eingetreten, das heifst, sobald man ein Abfliefsen einer klaren wässerigen Flüssigkeit von den gallertartigen Flocken, die sich gebildet haben, bemerkt, entfernt man das Feuer, läfst die Seife auf der Oberfläche sich sammeln, und läfst sie entweder mit der Flüssigkeit erkalten, oder man schöpft sie im warmen Zustande aus und läfst sie beim Erkalten fest werden.

In dem Zustande, in welchem man sie bei der ersten Operation erhalten hat, ist sie nicht rein, sie enthält viel Wasser, freies Alkali, eingemengte Unreinigkeiten der Lauge, sie sinkt meistens im Wasser nicht zu Boden, ist deshalb wohl zum Hausgebrauche, aber nicht für den Handel geeignet.

Aehnlich wie bei andern chemischen Arbeiten ein Niederschlag durch Auskochen, oder durch Niederschlagung aus einer Lösung mit einer Flüssigkeit, in der er nicht löslich ist, gereinigt wird, geschieht diefs bei der Seife mit einer Kochsalzlösung, die man durch Zusatz von Alkali alkalisch gemacht hat.

Die Seife des ersten Sudes wird entweder mit einer schwachen alkalischen Lauge wieder zu Seifenleim aufgelöst und durch Zusatz von Kochsalz wieder gefällt, und diese Operation mehrmals wiederholt, oder man erhitzt die Seife des ersten Sudes mit einer alkalischen Kochsalzlösung zum Sieden, erhält sie eine Zeitlang darin, läfst sie wieder erkalten und scheidet sie zum zweiten- und drittenmal mit neuer salzhaltiger alkalischer Lauge (ein, zwei, drei, vier Wasser sieden); die auf diese Weise durch Auskochen gereinigte Seife wird bei der letzten Behandlung gahr oder *zum Kern* gesotten. Wenn der Seifenleim durch Verseifung des Fettes mit Kali gebildet worden ist, so ist die Wirkung des zugesetzten Kochsalzes eine doppelte, es löst sich in der zähen Flüssigkeit auf und zerlegt sich mit dem Kalisalze der fetten Säuren, es entsteht Chlorkalium auf der einen Seite und Natriumoxid oder eine Natronseife auf der andern. Die gewöhnliche Hausseife (in Deutschland) ist ein Doppelsalz mit 2 Basen, nemlich Kali und Natron. Dafs in der That eine Zersetzung vor sich gegangen ist, beobachtet man augenblicklich an der beschriebenen Veränderung der Consistenz der Flüssigkeit. Da nun Chlorkalium selbst in concentrirter Auflösung die Fähigkeit nicht besitzt, um eine Trennung der gebildeten Natronseife zu bewirken, so bedarf es eines neuen Kochsalzzusatzes, um die Scheidung hervorzubringen. Bei der Anwendung der Kalilauge zur Seifenfabrikation bedarf man zum ersten Aussalzen etwas mehr als die doppelte Menge Kochsalz.

Bei Darstellungen von Kaliseifen mufs man sich zur Scheidung der Seife einer concentrirten Kalilauge bedienen. Essigsaures und weinsaures Kali können in manchen Fällen seine Stelle vertreten. Durch längeres Liegen an der Luft geht das freie Kali in kohlensaures Salz über, und läfst sich durch Auflösen der Seife in Alkohol davon trennen.

Bei der Seifenfabrikation im Grofsen ist die Verseifung des Fettes bei der ersten Behandlung mit alkalischer Lauge gewöhnlich nicht vollendet,

und die wiederholten Behandlungen mit frischer alkalischer Lauge haben neben der Reinigung den bestimmten Zweck, die Verseifung vollkommen zu machen.

Bei der Verseifung von Olivenöl und andern hängt sich der Seifenleim häufig an den Boden der Kessel und brennt an, bei diesen wird die alkalische Lauge von vornherein mit so viel Kochsalz vermischt angewendet, dafs die sich bildende Seife in einem gröfseren Zustand der Zertheilung, aber dennoch vor der völligen Auflösung zu Seifenleim geschützt erhalten wird.

Bei der Fabrikation der gewöhnlichen Hausseife wird die Seife des ersten Sudes nur ein einziges Mal wieder um- und zum Kern gesotten. Die erhaltene Kernseife wird für den Detailhandel mit schwacher salzhaltiger Lauge wieder aufquellen lassen, wodurch sie 15—20 p. c. Wasser mehr aufnimmt, als die Kernseife enthält, sie wird alsdann in die Form geschöpft und nach dem Erkalten mit dünnem Draht zerschnitten.

Die Kernseife ist gewöhnlich blau oder grünlich gefärbt; diese Farbe rührt meistens von Schwefeleisen oder -Kupfer oder Eisenoxidul- oder Kupferoxidseife her. Beim Erkalten der weichen Kernseife scheiden sich diese färbenden Materien von der Seifenmasse und vereinigen sich an gewissen Stellen mehr oder weniger, wodurch nach dem völligen Erstarren eine Art von Marmorirung entsteht, welche für die Kernseife charakteristisch ist. Gewöhnlich wird diese Marmorirung künstlich durch Zusatz von Eisenvitriol oder Einmengung von Eisenoxid in der weichen Masse hervorgebracht.

Bei der Fabrikation der weifsen oder Tafelseife wird die Kernseife mit salzhaltender alkalischer Lauge durch Erwärmen in flüssigen Zustand gebracht, und darin in dem bedeckten Kessel so lange erhalten, bis sich alle färbenden Materien zu Boden gesetzt haben, die Seife wird alsdann ausgeschöpft und erkalten lassen. Je mehr Wasser hierbei die Seife aufgenommen, d. h. je flüssiger sie geworden, desto vollkommener ist die Abscheidung der fremden Stoffe, desto weifser ist die Seife. Da nun das aufgenommene Wasser nicht wieder abgeschieden, sondern als Seife verkauft wird, so ergiebt sich hieraus von selbst, dafs sie an und für sich einen geringeren Werth in ihrer Anwendung als die Kernseife besitzt. Die weifse Seife enthält 45—60, die marmorirte Seife 25—30 p. c. Wasser.

Die Fabrikation der Schmierseifen ist die einfachste von allen. Die trocknenden Oele, die zu ihrer Darstellung dienen, werden mit verdünnter Kalilauge entweder allein, oder mit Thran, Talg und andern Fetten gemengt im Sieden erhalten, bis dafs die Verseifung vollendet, d. h. eine Masse gebildet ist, die sich in lange, völlig durchsichtige Fäden zieht. Bei ihrer Darstellung wird besondere Rücksicht auf den Concentrationsgrad der Lauge genommen; alle Schmierseifen sind nemlich in mäfsig concentrirter Kalilauge ganz unlöslich, und scheiden sich aus ihrer Auflösung durch Zusatz von starken Laugen ab. Der Seifenleim wird demnach bei überschüssiger starker Lauge nicht klar, sondern bleibt milchähnlich, durch Zusatz von Wasser wird alsdann die heifse Flüssigkeit dick, brei- oder gallertartig. Beim Mangel an Alkali entsteht saures ölsaures Kali, was sich in dicken Massen an den Boden des Kessels anhängt; Zusatz von alkalischer Lauge verwandelt das saure Salz in neutrales. Eine Abscheidung des Glyceryloxids von der Seife findet nicht statt, durch Zusatz von starken alkalischen Laugen läfst sie sich übrigens bewirken.

Die im Handel vorkommenden Schmierseifen besitzen eine dicke zähe Beschaffenheit und eine grüne oder grünbraune Farbe; sie sind in dünnen Lagen durchsichtig, glänzend, weich, nicht fettig im Anfühlen, von eigenthümlichem Geruch und stark alkalischer Reaction. An manchen Orten setzt man den Oelen bei ihrer Verwandlung in Schmierseife Talg zu, in welchem Fall sie von eingemengtem kristallinischem talgsaurem Kali eine mehr körnige Beschaffenheit erhält. *Chevreul* und *Thenard* fanden in Schmierseifen, die im Handel vorkamen (*verte*), 39,2—44 Th. Oel- und

Margarinsäure, 8,8—9,5 Kali und 46,5—52 Th. Wasser. Stets enthält sie Glyceryloxidhydrat, und die aus Thran bereitete delphinsaures Kali, wovon sie ihren Geruch erhält.

Wird die Auflösung einer Seife mit alkalischer Basis mit einem Erd- oder Metallsalze vermischt, so entstehen dicke weifse oder gefärbte Niederschläge, in denen das Alkali ersetzt ist durch Erden oder Metalloxide.

Mit Kalk-, Baryt- und andern Salzen entstehen auf diese Weise in Wasser unlösliche *Kalk-, Baryt-* etc. Seifen. Von dem Gehalt an Kalk, Bittererde in den sogenannten harten Wassern, und der Bildung unlöslicher Kalk- oder Bittererde-Seife rührt das rahmartige Gerinnen des gewöhnlichen Seifenwassers her, wenn es mit diesen Wassern vermischt wird.

Ist der Kalk als kohlensaurer Kalk in den Wassern gelöst, so ist der Zusatz von etwas kaustischem Kali oder auch Kalkmilch nöthig, um dem Wasser diese Eigenschaft zu nehmen; enthält das Wasser Gyps oder Bittererdesalze, so dient ein Zusatz von kohlensaurem Alkali (Aschenlauge, Sodalauge), um die gelösten Erden abzuscheiden.

In concentrirter Kochsalzlösung ist, wie oben angeführt, die Natronseife nicht löslich, daher ein Gerinnen in der Seifenauflösung dadurch bewirkt wird. Kaliseifen lösen sich in der Kälte in schwacher Kochsalzlauge ohne Zersetzung, bei Anwendung von Wärme und concentrirter Lösung tritt hingegen eine wechselseitige Zersetzung, Bildung von Natronseife und Chlorkalium, und demzufolge Gerinnung ein.

Die *Kalk-, Baryt-* und *Strontianseifen* stellen weifse, schwierig schmelzbare, in Wasser und Weingeist unlösliche pulverige oder feste Massen dar. Die Bittererdeseife (aus Bittersalz und gemeiner Seife) ist weifs, fettig im Anfühlen, schmelzbar in gelinder Wärme, nach dem Erkalten durchsichtig und spröde, sie löst sich in fetten Oelen und Alkohol. Die *Thonerdeseife* ist im trocknen Zustande weifs, biegsam und zähe, schmelzbar in der Wärme, in Wasser, Oelen und Alkohol unlöslich.

*Manganseife* kann durch Zersetzung eines Manganoxidulsalzes vermittelst einer Seifenlösung, oder durch directes Erhitzen von Talg oder Olivenöl mit Braunstein erhalten werden; bei Anwendung des letzteren entwickelt sich durch Zersetzung des Glyceryloxids reichlich Kohlensäure.

*Eisenseife, Kupferseife*, durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxidul oder Kupferoxid mittelst Seifenlösung dargestellt, sind beide unlöslich in Wasser, die erstere von bräunlicher, die andere von grüner Farbe; beide sind in Terpentinöl, Aether und fetten Oelen löslich.

*Bleiseife*, durch Fällung eines Bleisalzes durch gemeine Seife dargestellt, ist weifs, weich, biegsam, in der Wärme klebend, beim Erhitzen schmelzend, nach dem Erkalten durchscheinend (Bleipflaster, siehe Olivenöl).

*Quecksilbersalze* und *Silbersalze* geben mit gemeiner Seifenlösung weifse Niederschläge.

## *In der Natur vorkommende trocknende und nicht trocknende Fette.*

### *Trocknende Oele.*

Die trocknenden Oele werden aus ölreichen Saamen durch mechanischen Druck mit oder ohne Anwendung der Wärme erhalten. Das Oel aus frischem Saamen ist schleimig, unklar und trübe. Gewöhnlich wird zum Oelschlagen 2—6 Monate alter Saamen genommen. Die trocknenden Oele enthalten meistens geringe Mengen kristallisirender fester Fette; sie sind stets mehr oder weniger gelb oder bräunlich gefärbt und besitzen einen schwachen für jedes Oel eigenthümlichen Geruch. Sie sind im Anfühlen minder fett, als die nicht trocknenden Oele.

Die Fähigkeit dieser Oele, an der Luft zu harz- oder firnifsartigen

nicht fetten Körpern überzugehen, ist höchst verschieden. *Leinöl* und *Nufsöl* besitzen diese Fähigkeit im ausgezeichnetsten Grade; diese Oele dienen zu Oelanstrichen, zu Oel- und Lack-Firnissen, zur Bereitung der Druckerschwärze. Die andern dienen als Speiseöl, oder als Beleuchtungsmittel. Mit Lein-, Nufs- oder Hanföl getränkte poröse brennbare Stoffe, Papier, Hobelspäne, Zeuge, Abfälle von vegetabilischen Stoffen, in denen das sich oxidirende Oel dem Sauerstoff eine grofse Oberfläche darbietet, bewirkt dessen Absorbtion eine so grofse Temperaturerhöhung, dafs sich diese Massen häufig von selbst entzünden. Das Mohnöl wird in der Oelmalerei zu sehr hellen Farben, weifs und anderen angewendet, indem es diesen Farben ihren Glanz nicht nimmt; es wird zu diesem Behufe durch Aussetzen an die Sonne in flachen offenen Gefäfsen, welche halb mit Salzwasser, halb mit Oel angefüllt sind, gebleicht. Das Leinöl reinigt man, wiewohl unvollkommen, für seine Anwendung zu ähnlichen Zwecken durch starke Bewegung und Kochenlassen mit Salzwasser.

Die Fähigkeit der Oele, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und zu glänzenden festen Ueberzügen auszutrocknen, wird wesentlich durch ihre Reinheit bedingt: in dem Znstande, in welchem sie im Handel vorkommen, enthalten sie fremde Materien aufgelöst, die man gewöhnlich mit Schleim, vegetabilischem Eiweifs etc. bezeichnet, welche, indem sie die Theilchen des Oels vor der Berührung mit Sauerstoff schützen, seine Oxidation verhindern oder verlangsamen. Nach und nach erleiden diese Stoffe aber selbst eine Zerstörung durch die Einwirkung des Sauerstoffs, und von dem Augenblick an, wo sie vollendet ist, geht die Oxidation des Oels mit grofser Schnelligkeit von statten. Die Beobachtung *Saussure's*, dafs Nufsöl während dem Zeitraum von 8 Monaten nur 3mal sein eignes Volumen Sauerstoff, in den darauf folgenden 10 Tagen aber das sechszigfache Volumen davon aufnehme, findet in dieser Beschaffenheit ihre Erklärung. Die Verwandlung des langsam trocknenden Oels in schnell trocknenden Firnifs beruht nicht, wie man bis jetzt glaubte, auf einer Oxidation durch den Sauerstoff des Bleioxids, oder auf einer Verseifung des Oels, sondern lediglich auf einer Reinigung von den beigemischten Materien. Beim anhaltenden schwachen Sieden werden diese Materien zerstört. Gewöhnlich wird dem Oel $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{20}$ Bleioxid zugesetzt, was sich darin vollkommen löst und nach dem Verharzen des Oels an der Luft einen festeren Ueberzug bildet. Ist die Menge des zugesetzten Bleioxids zu grofs, so tritt Verseifung ein; das Glyceryloxid wird in der hohen Temperatur zerstört, und durch Bleioxid ersetzt; es entsteht eine mehr oder weniger dickflüssige Masse, die an der Luft nicht oder erst nach sehr langer Zeit fest wird. Sie enthält in diesem Zustande ein Gemenge von ölsaurem und margarinsaurem Bleioxid.

Zusatz von Wasser zu dem Gemenge von Oel mit Bleioxid beschleunigt und befördert die Reinigung desselben, d. h. die Firnifsbildung; dauert die Berührung des Bleioxids und des Wassers mit dem Oel über einen gewissen Zeitpunkt hinaus, so tritt wieder Verseifung ein; das Wasser enthält alsdann Glyceryloxidhydrat. Der bei Anwendung von Wärme bereitete Firnifs besitzt stets eine dunkle Farbe und kann zu hellen Malereien nicht angewendet werden. Am schnellsten und reinsten erhält man einen vortrefflichen Firnifs, wenn man 1 ℔ Leinöl mit 1 Loth feingeriebener Bleiglätte mengt, alsdann $\frac{1}{16}$ seines Volumens Bleiessig (basisch essigsaures Bleioxid, s. S. 760) zusetzt, und das Ganze durch Umschütteln aufs sorgfältigste mengt. Wird das Umschütteln drei- bis viermal von Zeit zu Zeit wiederholt, und läfst man alsdann durch ruhiges Stehen die Mischung klar werden, so hat man einen Firnifs von weingelber Farbe und auf dem Boden des Gefäfses eine wässerige Auflösung von Bleizucker, in welcher ein weifser Schlamm in Menge suspendirt ist, der Bleioxid und die aus dem Oel geschiedenen fremden Substanzen enthält. Gewöhnlich ist der Firnifs ebenfalls weifslich getrübt, er wird in diesem Fall durch Filtriren durch Baumwolle vollkommen klar und durchsichtig, er enthält 3 — 5 p. c. Bleioxid in Auflösung, und trocknet an einem warmen Orte in

24 Stunden vollkommen aus. Die wässerige Auflösung von Bleizucker wird durch Filtriren von den beigemengten festen Theilen getrennt; sie kann durch Digestion mit Bleiglätte wieder in Bleiessig verwandelt und in dieser Form zu dem nemlichen Zwecke wieder angewendet werden. Durch Schütteln des bleihaltigen Firnisses mit etwas verdünnter Schwefelsäure kann man alles Bleioxid aufs vollständigste entfernen und ihn bleifrei erhalten.

Der Druckerfirnifs wird aus Lein- oder Nufsöl bereitet, die man bis zur Zerstörung des Glyceryloxids einer hohen Temperatur aussetzt, wobei die fetten Säuren, die diese Oele enthalten, ebenfalls eine Veränderung erfahren. Man erhitzt diese Oele über freiem Feuer in Gefäfsen von Kupfer, die zur Hälfte oder $^2/_3$ damit angefüllt sind; im Anfang entwickeln sich Wasserdämpfe, bei höherer Temperatur nimmt das Oel eine dunkle Farbe an, es entbindet sich brennbares Gas neben Kohlensäure, bei diesem Zeitpunkt läfst sich das Gas entzünden, allein es brennt nicht fort. Bei stärkerer anhaltender Hitze geräth das Oel in Bewegung, es schäumt auf, es entwickeln sich neben permanenten brennbaren Gasen verdichtbare brennbare Flüssigkeiten in Gestalt eines grauen Rauches, der sich anzünden läfst und mit hellleuchtender Flamme fortbrennt. Wenn eine Probe des Oels auf einem kalten Teller eine dicke Beschaffenheit zeigt, und sich zwischen den Fingern in lange Fäden auszieht, so ist der Firnifs zu seiner Anwendung tauglich. In diesem Zustande trocknet der Firnifs mit Druckerschwärze gemengt leicht und schnell an der Luft. Ist derselbe nicht lange genug gekocht, so läuft die damit gedruckte Schrift aus, in das Papier ziehen sich Oeltheile, die Schrift erscheint mit einem gelben Rande umgeben und färbt ab. Der Firnifs der Kupferdrucker besitzt eine noch stärkere Consistenz; seine Darstellung geschieht wie die des vorhergehenden, nur dafs man die sich entwickelnden Dämpfe anzündet und bis zur verlangten Consistenz des Rückstandes fortbrennen läfst.

*Leinöl* (*Ol. Lini*). — Wird durch Auspressen des erwärmten Saamens von *Linum usitatissimum* erhalten; 100 Theile trockner Saamen liefern 20—22 Theile Oel. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, eine gelbbräunliche Farbe, und erstarrt erst bei höheren Kältegraden (—16 bis 20°) zu einer gelben talgartigen Masse, sein specifisches Gewicht bei 12° ist 0,9395, es löst sich in 40 Theilen kaltem, in 5 Theilen siedendem Alkohol, und in 1,6 Theilen Aether. Das bis zur Schmelzhitze des Blei's erhitzte und wieder erkaltete Oel verdickt sich beim langen Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen zu einer durchsichtigen gallertartigen Masse, welche in Alkohol sich leichter als das ungekochte Oel löst und in der Luft lange schmierig bleibt. Bei sehr langem Sieden für sich hinterläfst es einen schwarzen elastischen dem Kautschuk ähnlichen Rückstand, der in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich ist. Es wird durch Alkalien schwierig verseift und giebt damit stets schmierige gallertartige Seife.

Nach *Saussure* enthalten 100 Theile Leinöl 76,01 Kohlenstoff, 10,57 Wasserstoff und 12,64 Sauerstoff.

*Nufsöl* (*Ol. nuc. Juglandium*). Aus den Kernen von *Juglans regia*. Das in der Kälte geschlagene ist wenig gefärbt, von mildem angenehmem Geschmack; es dient als Speiseöl. Das im Handel vorkommende ist gelb, von schwachem ranzigem Geruch und Geschmack; wird bei —27° fest. Verhält sich im Uebrigen wie Leinöl. Nach *Saussure* enthalten 100 Th. Nufsöl 79,77 Kohlenstoff, 10,57 Wasserstoff, 9,12 Sauerstoff.

*Hanföl*. Wird vorzüglich in Rufsland aus Hanfsaamen (*Cannabis sativa*) dargestellt. Es ist gelb, von scharfem Geruch und mil-

dem Geschmack, löst sich in 30 Theilen kaltem und in siedendem Alkohol in jeder Menge, es wird bei —27° fest. Dient als Speise- und Brennöl.

*Mohnöl.* — Aus *Papaver somniferum.* Das mildeste unter den trocknenden Oelen; dient als Speiseöl. Aus 100 Gewichtstheilen trocknem Saamen erhält man ohne Anwendung der Wärme 30 — 35 Th. sehr wenig gefärbtes geruchloses Oel, in der Wärme geschlagen nahe an 50 p. c. gelblich gefärbtes Oel; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether, und ist in 25 Theilen kaltem und 6 Theilen siedendem Alkohol löslich. Mohnöl mit Bleichkalk (8 Theile mit 1 Theil) zusammengerieben, bildet eine dicke seifenartige Mischung, welche durch Ruhe sich nicht klärt. Mohnöl mit einer Lösung von Bleichkalk mit Wasser gut zusammengeschüttelt, verliert seine Flüssigkeit und wird zähe und klebrig. (Unterschied von Olivenöl.)

*Crotonöl* (*Ol Crotonis*) von *Croton tiglium.* Ein gelbes oder bräunliches, weniger dickflüssiges, dem Jalappenharz ähnlich riechendes Oel, von anfangs schwach ranzigem, hintennach im Schlunde stark und anhaltend brennendem scharfem Geschmack, von heftig purgirender Wirkung, löst sich in Alkohol und enthält einen flüchtigen Stoff, dem die purgirende Wirkung angehört. Bei der Darstellung dieses Oels werden die Saamen ungeschält auf einer Mühle verkleinert und in Säcken von starkem Zeuge zwischen erwärmten Eisenplatten geprefst, das erhaltene Oel läfst man durch Ruhe klären und filtrirt es zuletzt vom Bodensatze ab. Durch Befeuchtung und Erwärmung des Rückstandes auf 50—60° mit Alkohol und neues Pressen erhält man eine neue Quantität Oel in Alkohol gelöst, von dem man den Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Nach dieser Methode erhielt *Soubeiran* von 1000 Saamen 146 Theile durch Pressen für sich und 124 Theile aus dem Marke durch Alkohol.

*Pinhoenöl* oder *Brechöl*, von *Jatropha multifida* — und *Jatrophaöl* (*Ol. Cicinum* seu *Fici infernalis*) von *Jatropha Curcas*, — sind dem Crotonöl ähnliche, fette, sehr scharfe Oele, die ebenso angewendet werden.

*Springkörneröl* (*Ol. Euphorbiae Lathyris*). Dem Crotonöl ähnlich, doch dünnflüssiger, blafsgelb gefärbt. Ist minder scharf als die vorigen. Wird ebenfalls als Purgirmittel angewendet. Bewirkt in einer Dosis von 4—8 Tropfen Purgiren.

*Kürbiskernöl* (*Ol. Cucurbitae*), von *Cucurbita Pepo* u. s. w. Ein blafsgelbes, auch braunrothes, ziemlich dickflüssiges, geruchloses mildes Oel, von 0,923 spec. Gewicht. — Wird noch in Apotheken verlangt.

*Fischthran* (*Adeps Ceti, huile de poisson, fish oil, blubber*), aus dem Wallfischgeschlechte, den Robben und auch den Heringen. Alles aus Fischen und Cetaceen erhaltene Fett besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der von delphinsaurem Glyceryloxid herrührt. Mit einer Auflösung von Kupfervitriol und Kochsalz geschüttelt und durch Ruhe wieder geklärt, durch Filtriren über Kohlenpulver, Behandlung mit Kalkmilch oder schwacher Kalilauge vermindert sich der üble Geruch des Thrans. Nach *Davidson* wird derselbe durch Behandlung mit einer Abkochung von Eichenrinde, sodann durch sorgfältige Mengung des Thrans mit einer Auflösung von Bleichkalk und nachherigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beseitigt. Auf 100 Theile Thran werden 4 Theile Bleich-

kalk in 12 Theilen Wasser gelöst genommen, der Gerbestoff veranlafst die Ausscheidung der aufgelösten gallertartigen Stoffe, aus der Mischung des Thrans mit der Bleichkalklösung scheidet sich in der Ruhe, indem sich der Thran klärt, eine dicke weifse Masse ab, die Schwefelsäure fällt aus dem erwärmten Thran den aufgelösten Kalk.

Alle Fischthransorten verdanken ihren eigenthümlichen Geruch einer Verbindung des Glyceryloxids mit Phocensäure von ölartiger Beschaffenheit, deren Trennung vom ölsauren Glyceryloxid bis jetzt nicht gelungen ist; behandelt man den Fischthran mit Alkohol von 75°, so löst sich vorzugsweise das Gemenge von öl- und phocensaurem Glyceryloxid auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (*Chevreul*).

Neben Oelsäure und Phocensäure enthalten die Fischthransorten noch eine kristallisirbare Säure, welche nicht näher untersucht ist. Der Thran von *Delphinus globiceps* enthält aufgelösten Wallrath, der sich bei — 3° kristallinisch abscheidet. (*Chevreul*)

Unter den Thransorten unterscheidet man *Wallfischthran* (*huile de baleine, whale oil*), *Seekalbthran* (*seal oil*), *Seehundsthran* (*dogfish oil*), *Stockfischthran* (*god oil*). — Der *Stockfischthran* wird aus der Leber des *Stockfisches, Leng* und *Dorsch* (*Gadus Morrhua, Molva* und *Callarias*) erhalten und dient als Arzneimittel. Man hat 1) *weifsen* oder *blanken Berger Leberthran,* von hell goldgelber Farbe, mildem Thrangeruch, und mildem, fettigem, thranartigem Geschmack, specifisches Gewicht 0,920; er wird aus der frischen Leber durch freiwilliges Ausfliefsen an der Sonne erhalten; 2) *braunen Leberthran,* von dunkelbrauner Farbe (gegen das Licht gehalten blaugrün), widerlich scharfem Thrangeschmack und Geruch, ist meistens trübe, von 0,921 specifischem Gewicht. Der Letztere wird durch Fäulnifs aus der Leber erhalten und beide Fettarten trocknen langsam an der Luft aus. Die ächten Sorten enthalten Iod und sind vor ihrer Anwendung auf Iodgehalt zu prüfen. Durch Verseifung von 2 — 3 Unzen mit Kali, vorsichtige Neutralisation mit reiner verdünnter Schwefelsäure, Abscheidung der fetten Säuren von der Auflösung des schwefelsauren Kali's und Abdampfen erhält man Kristalle von schwefelsaurem Kali, und eine Mutterlauge, welche, mit Stärkekleister gemengt, beim Zusatz von Chlorwasser, verdünnter Salpetersäure etc. sich blau färbt.

*Aalquappenfett* (*Oleum seu liquor Mustelae fluviatilis hepaticus*). Aus der Leber von *Gadus Lota* durch Ausschmelzen an der Sonne. Ein gelbliches Oel von schwachem Thrangeruch. Wird gegen Flecken der Hornhaut gerühmt.

*Aeschenfett* (*Axungia seu oleum Asciae*) von *Salmo Thymallus*. Ein bräunlich gelbes mildes Oel von schwachem Fischgeruch. Kommt im Handel für Thran vor.

*Toulourou-Oel* (von *Pagurus Latro*), braungelb, von ranziger Beschaffenheit, wird von den Negern am Senegal gegen Rheumatismus gebraucht.

## *Fette, nicht trocknende Oele.*

Die in der Natur vorkommenden fetten Oele haben theils zu Speisen, theils als Beleuchtungsmittel einen vorzüglichen Werth, sie unterscheiden sich von den trocknenden Oelen hauptsächlich durch ihr Verhalten an der Luft, durch die sie nach und nach weiter verändert werden, ohne aber zu eiweifsartigen glänzenden Ueberzügen auszutrocknen, sie verdicken sich, bleiben aber stets schmierig, seifenartig.

Mit salpetriger Säure in Berührung verdickt sich diese Klasse von Oelen und nimmt zum Theil eine feste, wachs- oder talgartige Beschaffenheit an, diese Beschaffenheit nimmt in einem sehr bemerklichen Grade ab, wenn sie mit manchen trocknenden Oelen verfälscht sind. Je nach dem Verfahren der Gewinnung dieser Oele sind sie mehr oder weniger rein oder gefärbt, von mildem oder ranzigem Geschmacke. Die warm geschlagenen Oele sind schleimig, trübe, sie nehmen an der Luft besonders leicht eine saure Reaction und unangenehmen Geruch und Geschmack an. Man benutzt sehr verschiedene Wege, um diese Oele zu reinigen. Das Oel der Brassica-Arten z. B., was theils als Speiseöl, vorzüglich aber als Brennöl benutzt wird, wenn es ungereinigt in Lampen verbrannt wird, setzt in dem Dochte eine harte, wenig poröse Kohle ab, welche die Poren desselben verstopft, und das Aufsaugen des Oels in die Flamme hindert, eine Folge davon ist eine unvollkommene Verbrennung und Rufsbildung. Diese Oelsorten werden von den Materien, welche diese Erscheinungen bedingen, nach einem wenig kostspieligen Verfahren gereinigt, was von *Gower* 1790 zuerst angewendet und von *Thenard* beschrieben und verbessert worden ist. Es besteht darin, dafs man die Oele mit 1 — 2 p. c. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen mengt, wodurch sich das Oel sogleich grün, grünbraun, nach einiger Zeit schwarz färbt; wird es in diesem Zustande eine Zeitlang in anhaltender Bewegung erhalten, so scheiden sich schwarze oder braunschwarze Flocken ab, die sich in der Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur leicht vereinigen und auf dem Boden sammeln. Mit der Entfernung der anhängenden Schwefelsäure ist die Reinigung des Oels vollendet. Diefs geschieht entweder vermittelst Durcheinanderschütteln und Waschen mit $\frac{1}{4}$ von dem Volumen des Oels warmen Wassers, einer dünnen Kalkmilch, oder man läfst aus einem Dampfkessel Wasserdämpfe durch das Oel streichen. Nachdem sich das Wasser und die durch die Schwefelsäure abgeschiedenen färbenden Stoffe in der Ruhe von dem Oel geschieden haben, wird es durch poröse Materien, Baumwolle, Moos, grobes Holzkohlenpulver, filtrirt und klar erhalten. *Dubrunfaut* klärt das mit Schwefelsäure gereinigte und von dem Wasser getrennte Oel, indem er es mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts gepulverten Oelkuchen sorgfältig mischt und klar absetzen läfst; das geklärte Oel wird abgezogen und der Rückstand benutzt zur Klärung von frischem Oel.

Mit dieser Reinigung verliert das rohe Oel zum grofsen Theile seine Farbe und wird dünnflüssiger, sein specifisches Gewicht nimmt ab; ohne dafs hierdurch seine Verbrennlichkeit bemerkbar erhöht ist, brennt es mit einer weifsern und leuchtenderen Flamme. Nach *Schübler's* Versuchen besitzt ein rohes Repsöl ein specifisches Gewicht von 0,9182, nach der Reinigung von 0,9121. Die Ausflufszeiten (Verhältnifs der Flüssigkeit) des gereinigten zu dem ungereinigten Oel verhielten sich wie 55,5 : 57,8. Von ungereinigtem Oel verbrannten in der Stunde 40, vom gereinigten 43,8 Gewichtstheile.

Die Reinigung dieser Oele durch concentrirte Schwefelsäure beruht theils auf einer Entfernung von Schleim und andern Materien, welche durch die Schwefelsäure ihre Löslichkeit verlieren und eine Art Verkohlung erfahren, theils und hauptsächlich aber auf der Entziehung von Glyceryloxid und der theilweisen Ueberführung der Glyceryloxidverbindung in die Hydrate der in dem Oel enthaltenen fetten Säuren; bei Anwendung von gröfserer Menge Säure geht übrigens eine Veränderung der fetten Säuren vor sich, das Oel wird zu dünnflüssig, nimmt an Verbrennlichkeit zu, ohne dafs das Leuchtvermögen in demselben Verhältnifs steigt.

Zur Reinigung des Olivenöls dienen verschiedene Mittel. Zum Gebrauch als Schmiermittel für Uhren und Instrumente erhält man es sehr klar und farblos, wenn es in einem Gefäfse von Blei der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird; man bemerkt nach einigen Tagen einen weifsen Absatz, der sich vermehrt, so lange das Oel noch gefärbt ist. Gewöhnlich wird das Oel dem Sonnenlichte ausgesetzt, während man eine Bleiplatte hineinlegt. Das auf diese Weise gebleichte Oel ist bleihaltig.

Ranziges Olivenöl von saurer Reaction und unangenehmem Geruch erhält seinen milden Geschmack und die Eigenschaften wieder, die es im frischen Zustande besitzt, durch Behandlung mit feingepulvertem kristallisirtem kohlensauren Natron und nachheriges Auswaschen mit heifsem Wasser. Das beste Mittel ist eine Filtration durch ausgewaschene grobgepulverte thierische Kohle.

*Olivenöl.* Aus den Früchten der *Olea europaea.* — Das im Handel vorkommende Olivenöl ist von verschiedener Beschaffenheit, das aus vollkommen ausgekeimten reifen und gesunden Oliven kalt geprefste Oel wird für das beste gehalten, es kommt in sehr dünngeblasenen Glasflaschen aus Florenz und dem südlichen Frankreich. Das Oel aus reifen Oliven ist grünlichgelb, das mit Anwendung von Wärme gelblich oder schwach strohgelb. Durch Auskochen der rückständigen Kuchen mit Wasser, oder durch Pressen nach vorausgegangener Fäulnifs werden die schlechteren Sorten gewonnen, sie dienen vorzüglich zur Darstellung der Oelseife. Der mehr oder weniger reine und aromatische Geschmack bedingen den Preis des Speiseöls. Das Olivenöl erstarrt bei einigen Graden über 0° zu einer weichen butterartigen Masse, in welcher man sternförmige Kristsllisationen bemerkt; das warm geprefste ist reicher an diesem Stearin, es enthält etwa 20—28 p. c. Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste Fett schmilzt bei 20° und ist nach *Pelouze* und *Boudet* eine Verbindung von Olein und Margarin.

Das Olivenöl wird häufig mit wohlfeileren Oelen, namentlich mit Mohnöl verfälscht; die Verwandlung des Olivenöls in Elaidin, d. h. sein Festwerden durch Berührung mit salpetriger Säure, wird als Mittel benutzt, um den Zusatz von fremden Oelen zu erkennen. Bei $\frac{1}{10}$ Mohnöl wird z. B. das Olivenöl nicht fest und hart, sondern bleibt schmierig und breiartig. Auf diese Probe, welche nicht bei allen Sorten Olivenöl constante Resultate liefert, hat überdies die Temperatur und die Quantität der Säure, welche angewendet wird, einen grofsen Einflufs, so dafs derselben Zuverlässigkeit mangelt.

Zum Behufe seiner Anwendung als Schmiermittel läfst sich das Olivenöl durch Schütteln mit etwas Bleiessig, Behandlung des geklärten Oels mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Entfernung aller Säure durch Auswaschen mit siedendem Wasser und Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium reinigen.

Dem Olivenöl, welches zur Seifenbereitung dient, wird gewöhnlich $\frac{1}{5}$ Rüböl, Colzaöl zugesetzt, und zwar geschieht diefs, um die Seife weicher zu machen; für sich würde das Oel eine körnig kristallinische Seife geben, deren Beschaffenheit sich für ihre Anwendung zum gewöhnlichen Gebrauch minder gut eignet. Nach *Thenard* enthält die Marseiller Tafelseife, sogenannte Venetianische Seife, 4,6 Theile Natron, 50,2 Th. fette Säuren und 45,2 Th. Wasser. Die marmorirte oder Kernseife enthält 6 Theile Natron, 64 Th. fette Säuren und 30 Th. Wasser.

### *Medicinische Seife (Sapo medicatus).*

*Synon.:* Im weniger reinen Zustande: venetische, spanische, alikantische Seife (Sapo venetus, hispanicus, alicanticus). — Ist margarin- und ölsaures Natron, gemengt mit freiem Natron und Glyceryloxidhydrat.

§. 191. Die reine medicinische Seife erhält man, wenn ein Theil reine Aetznatronlauge, deren specifisches Gewicht sich zum Wasser = 4 : 3 verhält, mit 2 Theilen reinem Olivenöl (Provenceröl), oder nach mehreren Pharmacopöen

Mandelöl, in einem porcellanenen oder steinernen Geschirr einige Stunden anhaltend gerieben, dann, unter öfterm Rühren, einer gelinden Wärme ausgesetzt wird, bis die Masse dick, salbenartig ist, wo sie in Papierkapseln ausgegossen und in gelinder Wärme getrocknet wird. Kürzer und wohl auch besser verfährt man, das Gemenge *über dem Wasserbad* unter fleifsigem Rühren so lange zu erhitzen, bis eine harte Seife daraus geworden ist. Scheidet sich noch etwas Oel aus, so setzt man etwas Natronlauge zu. Die Verbindung erfolgt in einigen Stunden. Bei zu langsamer Einwirkung der Stoffe zieht das Natron zum Theil wieder Kohlensäure an, es wird nicht alles Oel gebunden und rancid, die Seife ist schmierig und von widerlichem Geruch. — Auch kann man nach *Bucholz* zuerst aus Oliven- oder Mandel-Oel und Aetzkalilauge durch Kochen Kaliseife bereiten, diese mit Kochsalz zerlegen, und die entstandene Natronseife auswaschen und trocknen.

§. 192. Die *Eigenschaften* der medicinischen Seife sind: Es ist eine weifse, feste, im frischen Zustande knetbare Masse, die aber in warmer Luft nach und nach zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet, so dafs sie sich pulvern läfst. Hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen unangenehmen, etwas scharfen Geschmack. — *Bestandtheile:* Oel- und margarinsaures Natron und Wasser, ungefähr 6 — 10 Theile Natron, 50 — 70 Theile Oel- und Margarinsäure und 20 — 30 Theile Wasser. — Gegen Lösungsmittel verhält sie sich der Kaliseife gleich, doch erfordert sie etwas mehr Wasser zur Lösung.

Die *Spiefsglanzseife (Sapo stibiatus* vel *antimoniatus)* ist ein Gemenge von medicinischer Seife und einer Lösung des Goldschwefels in Aetzkali, oder Natron. — Man bereitet sie, indem ein Theil orangefarbener Spiefsglanzschwefel in eben so viel oder überhaupt genau so viel, als nöthig ist, Aetzkalilauge durch Kochen gelöst und der verdünnten Lösung 6 Theile medicinische Seife zugesetzt wird. Das Ganze wird zur Pillenmasseconsistenz bei gelinder Wärme verdampft. Wird die Masse gegen Ende wieder roth, so setzt man in kleinen Mengen so lange Aetzkalilauge zu, bis sie weifsgrau ist, und verwahrt die fertige Seife in wohlverschlossenen Gefäfsen. (Andere Bereitungsarten.) Oder man löst 1 Theil Schwefelantimonnatrium in 5 Theilen Wasser, setzt 1½ Theile medicinische Seife zu, mengt alles innig und verdampft zur Trockne. — Es ist eine weifsgraue Masse von Pillenmasseconsistenz, schmeckt seifenartig, schweflicht und scharf alkalisch. An der Luft wird sie bald roth, wobei sich Spiefsglanzschwefel ausscheidet. — In Wasser ist die frische Spiefsglanzseife vollkommen löslich. Auch in Weingeist ist sie leicht löslich. Die Lösung derselben in Kalitinktur und Wasser ist die *flüssige Spiefsglanzseife (Liquor Saponis stibiati, Sulphur auratum liquidum, Tinct. Antimonii Jacobi)*. — Die Spiefsglanzseife wird in Pillenform gegeben oder in Weingeist gelöst. Sie wird fast durch jede Säure und die meisten Salze zerlegt.

*Bleipflaster (Emplastra Plumbi)*, durch Kochen eines Bleioxids mit Wasser und Oel bereitet, giebt es zweierlei:

### a) *Silberglätt-Pflaster (Emplastrum Lithargyri).*

*Synonyme:* Einfaches Diachylon-Pflaster (Emplastrum diachylon simplex). — Gemenge von basisch margarin- und ölsaurem Bleioxid.

Die Bleipflaster sind schon den Alten bekannt gewesen. Ihre Bereitungsart war aber oft durch unnöthige Zusätze u. s. w. sehr langwierig. Den Vorgang beim Kochen der Fette mit Bleioxid und Wasser kennt man aber erst seit *Chevreul's* Entdeckung der Talg-, Margarin- und Oelsäure genau.

§. 193. Das Silberglättpflaster wird durch Kochen von 5 Theilen feingepulverter Glätte mit 9 Theilen Olivenöl bei Zusatz von Wasser, bis Pflasterconsistenz erfolgt, bereitet. Am besten erhitzt man das Oel bis auf 180—190° für sich und trägt nach und nach die zu einem etwas consistenten Brei mit heifsem Wasser angerührte Bleiglätte ein, so dafs der Zusatz der zweiten Portion erst dann erfolgt, wenn das Wasser der ersten verdampft und verraucht ist. Es ist nothwendig, die Mischung durch Umrühren in steter Bewegung und das Oel stets auf gleichem Temperaturgrade zu erhalten, in diesem Fall ist das Pflaster mit dem letzten Zusatz von Bleioxid vollendet. Es wird malaxirt und ausgerollt.

§. 194. Das Silberglättpflaster ist weifsgrau (zu dunkles Pflaster wird durch starkes Kochen viel heller), es mufs in heifsem Zustande in einer zähen Masse, nicht in zertheilten Tropfen vom Spatel abfliefsen; es schmilzt in höherer Temperatur zu einer ölartigen undurchsichtigen Masse.

Bei der Behandlung von Olivenöl mit Bleioxid bei Gegenwart von Wasser wird das Glyceryloxid in dem Oel ersetzt durch die doppelte Menge Bleioxid, es entsteht basisch margarin- und ölsaures Bleioxid und auf der andern Seite Glyceryloxidhydrat, was sich in dem überschüssigen Wasser auflöst und durch Malaxiren entfernt wird. In Frankreich werden anstatt reinem Olivenöl gleiche Theile Olivenöl, Schweineschmalz und Bleioxid genommen. Dieses Pflaster enthält aufser den angegebenen Bestandtheilen noch basisch talgsaures Bleioxid.

Man hat in Deutschland und Frankreich versucht, das Bleiglättpflaster auf nassem Wege, nemlich durch Fällung einer Olivenölseife mit neutralem oder basischem essigsaurem Bleioxid, darzustellen. Wenn diese Fällung warm und mit einem Ueberschufs des Bleisalzes geschieht, so erhält man eine weifse Masse, welche leicht malaxirbar ist, aber sich von dem ebenbeschriebenen durch einen geringeren Gehalt an Bleioxid und durch die Fähigkeit unterscheidet, in der Hitze zu einer durchsichtigen Masse zu schmelzen. Dieses Pflaster nimmt aufserdem mit dem Alter eine immer festere Beschaffenheit an, es wird sehr hart, spröde und brüchig. In allen Fällen ist dieses Pflaster in seiner Zusammensetzung dem deutschen ähnlich, aber insofern verschieden von dem des französischen Codex, als in demselben talgsaures Bleioxid fehlt. Die Abweichung in den Eigenschaften des auf trocknem Wege und durch Niederschlagung erhaltenen Pflasters hat zu einer nähern Untersuchung des ersteren geführt, aus der sich ein Gehalt von freiem flüssigem Fett (Olein) herausgestellt hat. Für das pharmaceutische Präparat ist mithin die ursprüngliche Vorschrift jeder andern vorzuziehen, um so mehr, da sie an Einfachheit alle andern übertrifft. Versuche, durch Einleiten von Wasserdämpfen in das heifserhaltene Gemenge von Bleioxid und Oel das Pflaster zu bereiten, haben günstige Resultate, nemlich ein schönes Pflaster gegeben; allein da dieser Weg nicht bequemer ist, als der frühere, und besondere Apparate erfordert, so wird er nur an wenigen Orten befolgt.

Die Reinheit und der Zustand des Bleioxids hat auf die Beschaffenheit des Pflasters einigen Einflufs. Wählt man zu seiner Darstellung reines Bleioxid (Massicot), so bleibt kein Theil des Oels unverseift und man er-

hält eine dem auf nassem Wege bereiteten Pflaster gleiche Verbindung. Die gewöhnliche Bleiglätte in dem verglasten Zustand, in dem sie im Handel vorkommt, eignet sich am besten, nur verliert das daraus bereitete Pflaster viel von seinem Zusammenhang, wenn sie sehr eisen- oder kupferhaltig ist. Bei Anwendung von Mennige mufs das Oel anfänglich ohne Wasser sehr stark erhitzt und die Mennige trocken hinzugebracht werden; in diesem Fall wird durch den überschüssigen Sauerstoff dieses Oxids das Glyceryloxid zerstört und die Verbindung der fetten Säuren mit dem Bleioxid alsdann vermittelt.

Die rohe Oelsäure, welche als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Stearinkerzen abfällt, giebt mit ihrem halben Gewicht Bleioxid ein vortreffliches Pflaster, und empfiehlt sich durch ihre Wohlfeilheit und durch die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung vor sich geht, zu dieser Darstellung. Das Bleioxid, was man zu der erhitzten Oelsäure bringt, löst sich dann mit derselben Schnelligkeit auf, wie Salz im Wasser; es ist zweckmäfsig, zu Ende Wasser zu der Mischung zu bringen, wodurch der Erhöhung der Temperatur über 100° vorgebeugt wird.

### b) *Bleiweifspflaster (Emplastrum Cerussae).*

*Synon.:* Weifsgekochtes Pflaster, Froschlaichpflaster (Emplastrum album coctum, de spermate ranarum).

**§. 195.** Das Bleiweifspflaster wird bereitet, indem 9 Theile Baumöl in einem geräumigen kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, und hierauf 16 Theile feingepulvertes, reines Bleiweifs unter beständigem Rühren zugesetzt werden. Man kocht das Gemenge unter öfterm Zusatz von wenig Wasser und immerwährendem Rühren, bis es die gehörige Consistenz hat, worauf es malaxirt und ausgerollt wird. Der Kessel mufs sehr geräumig seyn; höchstens $1/8$ darf von dem Gemenge erfüllt werden. Beim Zusetzen von Wasser mufs im Anfang vorsichtig verfahren, und wenn etwas stark erhitzt wurde, am besten der Kessel vom Feuer entfernt werden. Das anfängliche Erhitzen des Oels mit Bleiweifs ohne Wasser befördert zwar die Pflasterbildung, doch darf es nicht zu weit getrieben werden, sonst fällt das Pflaster grau aus (nach *Gusserow* darf es bis auf 110 bis 120° erhitzt werden). Man mufs Sorge tragen, dafs beständig Wasser in dem Gemische ist; daher von Zeit zu Zeit zugesetzt werden mufs, oder man läfst beständig so viel nachtröpfeln, als verdampft; doch wenn zuviel Wasser immer dabei ist, geht die Pflasterbildung langsam vor sich. Es mufs beständig mit einem breiten hölzernen Spatel gerührt und das Feuer nur mäfsig unterhalten werden, dafs es zwar immer kocht, aber nicht zu stark, weil die Masse leicht übersteigt und anbrennt. Daher man, wo es nöthig ist, das Feuer schnell dämpft, oder den Kessel abhebt. Sollte zufällig, bei Mangel an Wasser, das Pflaster etwas grau geworden seyn, so läfst sich dieses einigermafsen verbessern, wenn man etwas viel Wasser zusetzt, und unter heftigem Umrühren das Pflaster einige Zeit stark kocht. Die Consistenz erkennt man daran, wenn das heifse Pflaster zähe, in einer zusammenhängenden Masse, nicht in zertheilten Tropfen vom Spatel fliefst, und eine Probe nach dem Erkalten fest und schwer knetbar, fast brüchig ist. Man verdampft dann den Rest des Wassers in sehr gelinder Hitze. *Bucholz* schlug vor, dem Gemenge von Bleiweifs und Baumöl noch $1/3$ Bleiglätte zuzusetzen, wodurch die Arbeit sehr beschleunigt und doch ein weifses Pflaster erhalten wird. Die neueste preufsische Pharmacopöe befolgt diese Vorschrift und läfst auf 54 Theile Baumöl und 84 Theile Bleiweifs 12 Theile Silberglätte nehmen. Die Glätte wird zuerst mit dem Oel gekocht und dann das Bleiweifs nach und nach zugesetzt. Alle übrigen Künsteleien, Zusatz von Zinkvitriol u. s. w., taugen nichts, und sind unnöthig, wenn reines Bleiweifs (am besten *ge-*

*schlämmtes Schieferweifs*) genommen wird. (Das durch Fällen des Bleizuckers mit kohlensaurem Kali erhaltene Bleiweifs taugt nach *Pfaff* zur Bereitung des Bleipflasters nicht.) Nach *Soubeiran* werden zur Darstellung des Bleiweifspflasters 48 Th. Olivenöl, 16 Th. Bleiweifs und 3 Th. Wachs wie oben zur Pflasterconsistenz gekocht. Das Wachs dient hierbei um die Pflasterconsistenz hervorzubringen, welche nach den angegebenen Verhältnissen von Oel und Bleiweifs nicht erfolgt.

*Erklärung:* Das Bleioxid bewirkt in der Kochhitze, in Verbindung mit Wasser, ähnlich den Alkalien, die Bildung von Oel- und Margarinsäure, welche damit das verlangte Produkt nebst Oelsüfs bilden; die Kohlen- und Essigsäure des Bleiweifses entweichen. Wasser ist hierzu ebenfalls wesentlich, weil die gebildeten Säuren und das Oelsüfs Wasser oder dessen Elemente aufnehmen, und Oel und Bleioxid, bis auf 83° R. erhitzt, wirken gar nicht auf einander, während bei Gegenwart von Wasser, *bei gleicher Temperatur*, schnell Pflasterbildung Statt hat. (Vergl. auch Magaz. für Pharmac. Bd. 16. S. 59.)

§. 196. Die *Eigenschaften* des Bleiweifspflasters sind: Es ist eine glänzend weifse, feste Masse, in der Kälte etwas brüchig, in der Wärme der Hand wird es zähe und knetbar, dafs es sich streichen läfst; in der Kochhitze des Wassers schmilzt es zu einer klebrigen, undurchsichtigen Masse (durch langes Liegen wird es härter und spröder, auch mit der Zeit mehr gelblich). Geschmacklos, von schwachem, eigenthümlichem Geruch; unlöslich in Wasser, aber löslich in ätherischen Oelen und Fetten in der Wärme. — Das durch Kochen erhaltene Bleiweifspflaster enthält noch kohlensaures und Spuren von essigsaurem Bleioxid. Weingeist, mehr noch Aether, nimmt daraus ölsaures Bleioxid auf und läfst margarinsaures u. s. w. zurück. Wird es anhaltend bis etwa 130° R. erhitzt, so verliert es sein Wasser und wird grau; in stärkerer Hitze wird es zerstört und hinterläfst in verschlossenen Gefäfsen ein Bleikorn.

*Eisen-Seife* (*Pflaster — Sapo Ferri*) erhält man durch Niederschlagen von Eisenvitriollösung mit Oelnatronseife (5 Theile Vitriol auf 6 Th. Seife). Grünlichweifser Niederschlag, der durch Auswaschen und Zusammenschmelzen schmutzig-dunkelgrün und an der Luft braun wird, von Ansehen und Consistenz dem vorhergehenden ähnlich. — *Eisenoxidsalze* liefern braunrothe und geschmeidigere Verbindungen. — Die *eisentalgsauren* Verbindungen (aus Hausseife bereitet) sind härter. — Seit Kurzem fängt man an, diese Pflaster als Arzneimittel zu gebrauchen. (Vergl. Würtemberger med. Corresp. Blatt, Jahrg. I. No. 1. S. 144.)

*Quecksilber-Seife* (Pflaster — *Sapo Hydrargyri*) wird nach der russischen Pharmacopöe erhalten, indem eine wässerige Lösung von venetischer Seife, so lange ein Niederschlag entsteht, mit salpetersaurem Quecksilberoxidul versetzt wird, welcher mit Wasser wohl ausgewaschen und durch Pressen vom Wasser befreit wird. — Eine beim Niederschlagen weifse, durch Aussüfsen mit warmem Wasser leicht blaugrau werdende, weiche salbenartige Masse; unlöslich in Wasser und Weingeist. Ist öl- und margarinsaures Quecksilberoxidul. — Wird in Verbindung mit Salmiakgeist als Liniment zu Einreibungen benutzt. — Nach *Piepenbring* setzt man der so erhaltenen Quecksilberseife in der Wärme so lange Aetzkalilösung zu, bis sie in Wasser löslich ist. Die so bereitete Quecksilberseife ist eine schwarzgraue, etwas weiche, salbenartige Masse, die unter Abscheidung von Quecksilberoxidul in Wasser und Weingeist löslich ist. Es ist ein blofses Gemenge von Kaliseife und Quecksilberoxidul.

*Mandelöl* (*Ol. Amygdalarum*). — Bei —20—24° setzt das Mandelöl etwa den vierten Theil seines Gewichts eines bei 6—7° schmelzenden Stearins ab; das aus frischen oder

nassen bitteren Mandeln geprefste Oel enthält Blausäure und Benzoylwasserstoff. Es giebt mit Alkalien weiche Seifen. — 16 Unzen Mandeln liefern 6 Unzen Oel.

*Farrenkrautwurzelöl* (*Ol. rad. Filicis Maris*). Von *Aspidium Filix Mas* durch Ausziehen mit Aether zu erhalten. Die wohlgereinigte, gesunde, innen grüne Wurzel wird schnell getrocknet und mit schwach erwärmtem Aether (am einfachsten in der Realschen Presse) ausgezogen; der Aether durch Destillation und Abdampfen entfernt. Der Rückstand ist das unreine *harz-* und zum Theil auch *extracthaltige* Oel von *Peschier*. Will man es reinigen, so behandelt man es 2—3mal mit seinem 1½fachen Gewicht Weingeist von 0,85 spec. Gewicht, welcher die Beimischungen aufnimmt. — Ein dunkelbräunlichgrünes, dickflüssiges Oel von widerlich rancidem, scharfem Geschmack und eigenthümlich rancidem Geruch; erstarrt bei 0° butterartig. Das harzhaltige Oel ist etwas mehr zähe und schmeckt schärfer. — Letzteres wird (in Pillenform) als ein vorzügliches Mittel gegen den Bandwurm gebraucht; *Peschier*. (Vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 7. S. 38, Bd. 13. S. 188, Bd. 17. S. 78, Bd. 18. S. 157. u. Bd. 22. S. 48.)

*Eieröl* (*Ol. Ovorum*). Aus dem *Dotter* der *Hühnereier*, von welchem durch vorsichtiges Erwärmen unter beständigem Umrühren das Wasser verdampft wird, bis er, etwas zwischen den Fingern gedrückt, Oel von sich giebt, durch Auspressen erhalten. Nach *Mialhe* und *Walmé* erhält man weit mehr, wenn das Oel mit Aether ausgezogen wird. Man schüttelt 10 Theile Eigelb mit 25—30 Theilen Wasser tüchtig, setzt dann 7½ Theile Aether zu und schüttelt wieder während einigen Stunden wohl durcheinander, dann läfst man ablagern und erwärmt wohl auch gelinde, um die Scheidung zu befördern. (*Thubeuf* bringt das Eigelb zur leichtern Scheidung erst durch Kochhitze zum Gerinnen, zerreibt es dann mit Wasser und setzt hierauf Aether zu.) Den klar obenaufschwimmenden ölhaltenden Aether nimmt man ab, destillirt den Aether über, kocht den Rückstand mit Alkohol, bis alles Oel gelöst ist, und filtrirt heifs. Beim Erkalten scheidet sich das Eieröl ab, welches man durch Erhitzen im Wasserbad von den letzten Antheilen Weingeist und Aether befreit. — Hochgelbes, dickflüssiges, ganz mildes Oel; erstarrt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wird sehr bald rancid und mit der Zeit entfärbt.

*Ochsenfüfsefett* (*Axungia pedum Tauri*). Wird erhalten, indem die von der Haut und von allem Talg sorgfältig gereinigten Ochsenfüfse zerhackt, und mit Wasser einige Stunden gekocht werden. Das Fett schwimmt auf dem Wasser, und wird nach dem Erkalten abgenommen. — Wasserhelles, etwas dickflüssiges Oel, geruch- und geschmacklos, gesteht nur in starker Kälte zu einer dünnen salbenartigen Masse. Hält sich sehr lange, ohne rancid zu werden. — Dient zu Salben, wo rancid werdendes Fett zu vermeiden ist.

### *Feste oder weiche Fette; Butter- und Talgarten.*

*Lorbeeröl* (*Ol. Laurinum unguinosum*). Wird aus den Lorbeern durch Kochen und Auspressen erhalten. Von Salbenconsistenz, besitzt eine dunkelgrüne Farbe, einen starken aromatischen Geruch nach Lorbeern, und bittern Geschmack; es enthält ätherisches Oel und löst sich leicht in Aether zu einer klaren Flüssigkeit. Dient zu Salben.

*Cacaobutter* (*Ol.* seu *Butyrum Cacao*). Aus den Bohnen der *Theobroma Cacao*. Die entschälten Bohnen werden in einem erwärmten Kessel zu feinem Brei zerrieben, man setzt alsdann auf 6 Theile 1 Theil heifses Wasser zu und mischt sorgfältig. Das Gemenge nimmt alsdann eine bröckliche Consistenz an, und läfst sich nun in einem Beutel zwischen heifsen Platten leicht auspressen. Das im Beutel Zurückbleibende enthält noch Oel, was man durch Befeuchten der gepulverten Masse und wiederholtes Pressen gewinnt. — Die Cacaobutter ist fest, weifs, ziemlich brüchig, schmilzt in der Wärme der Hand, von mildem Geschmack und schwachem Geruch nach Cacao, ihr specifisches Gewicht ist 0,91. Wird nicht ranzig, und löst sich in Aether und Terpentinöl, wenig in heifsem Weingeist; der Hauptbestandtheil der Cacaobutter ist eine kristallisirte Materie, welche bei 29° schmilzt, und eine chemische Verbindung von Olein und Stearin darstellt.

*Muskatbutter* (*Ol.* seu *Balsamum Nucistae*). Aus den Nüssen der *Myristica moschata*. Die im Handel in viereckigen pfundschweren Tafeln vorkommende Muskatbutter wird aus den frischen Nüssen, welche etwa die Hälfte ihres Gewichts liefern, erhalten. Sie ist gelb, brüchig, riecht und schmeckt nach ätherischem Muskatöl; die Stücke sind von aufsen braun, inwendig gelb marmorirt. Bei Behandlung der Muskatbutter mit kaltem Alkohol löst sich ein ätherisches und fettes Oel auf, und es bleibt 25—30 p. c. von dem Gewichte derselben eines weifsen festen Fettes zurück. Durch häufige Kristallisation aus Aether gereinigt, ist es kristallinisch, weifs, perlmutterglänzend, schmilzt bei 31° (*Playfair*) und wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen; durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es hingegen leicht und schnell verseift. Aus der erhaltenen Seife erhält man bei Zersetzung mit Säure eine fette Säure, die aus Alkohol in breiten glänzenden Blättern kristallisirt und bei 50° schmilzt (*Playfair*).

Nach *Pelouze* und *Boudet* ist der in der Muskatbutter enthaltene weifse kristallinische fette Körper reines Margarin.

*Cocosbutter*. Aus dem Kern der Nüsse von *Cocos nucifera*, *Cocos butyracea*. Weifs, von Salbenconsistenz, schmeckt mild, schmilzt bei 20° und gesteht bei 18°; wird sehr leicht ranzig; sie giebt mit Natron eine feste Seife von widrigem Geruch; sie ist ein Gemenge von einem flüssigen mit einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Fett, das letztere ist im gereinigten Zustande identisch mit Elaidin (*Pelouze* und *Boudet*).

*Palmbutter*, *Palmöl*, aus der grünen Schale der Frucht der *Avoira Elais*, *Elais Guianensis*. — Die Palmbutter besitzt die Consistenz von Schweineschmalz, eine rothgelbe Farbe, einen Veilchengeruch und milden Geschmack; sie schmilzt in gelinder Wärme zu einem rothgelben Oel; ihr Schmelzpunkt erhöht sich mit dem Alter, frische Palmbutter schmilzt bei 27°, ältere bei 32—36°. Sie wird leicht ranzig und scheint eine eigenthümliche Zersetzung zu erleiden. Sehr ranzige Palmbutter giebt nemlich an Wasser freies Glyceryloxid ab und enthält freie Margarin- und Oelsäure; in dieser Beziehung verhält es sich den andern Fetten ähnlich. Von dem flüssigen Oel durch Pressen befreit und mit kochendem Alkohol behandelt hinterläfst die Palmbutter etwa $\frac{1}{8}$ eines schwerlöslichen festen Fettes, welches sich durch häufige Kristallisationen aus Aether, Pressen etc. rein und farblos erhalten läfst. In diesem Zustande schmilzt es bei 50° und giebt, mit Alkalien verseift, Glyceryloxidhydrat und reines palmitinsaures Kali, ohne Beimischung von öl- oder talgsaurem Alkali; die aus dem Kalisalz abgeschiedene Säure schmilzt bei 60°. (*Pelouze* und *Boudet*.)

Die Palmbutter enthält einen pomeranzengelben Farbstoff, der sich durch Bleichen in der Sonne, durch Behandlung des geschmolzenen Fettes mit 4 p. c. Schwefelsäure, so wie durch Einleiten von Chlor zerstören läfst.

Das rohe Palmöl dient zur Bereitung von Seife, welche stets den eigenthümlichen Geruch behält; gewöhnlich wird demselben Talg oder Harz zugesetzt, um die Consistenz der Seife zu vermehren.

*Galambutter.* Wird häufig mit der Palmbutter verwechselt; sie kommt von *Bassia butyracea*, einem Baum aus der Familie der Sapoteen; besitzt die Consistenz von Schmelzbutter, eine röthlichweifse Farbe, und den Geruch und Geschmack der Cacaobutter; schmilzt und gesteht bei 21 — 22°, und ist in Alkohol sehr wenig löslich; verhält sich beim Ranzigwerden wie Palmbutter.

*Pineytalg*, von *Vateria indica*; ein weifsgelbliches, ziemlich festes vegetabilisches Fett, von schwachem angenehmem Geruch und 0,9265 specifischem Gewicht, schmilzt bei 36,5°, löst sich schwierig in Weingeist von 82 p. c. — *Krapaöl* und *Krapabutter* kommen im Handel seltener vor.

*Talg, Unschlitt* (*Sevum*). — Davon sind officinelle Arten: *Hammeltalg* (*Sevum ovillum*), *Ochsentalg* (*Sevum bovinum*), *Hirschtalg* (*Sevum cervinum*), *Bockstalg* (*Sevum hircinum*). Werden durch *Auslassen* der Fette dieser Thiere erhalten. Diese Talgarten unterscheiden sich wenig von einander. Hammel- und Hirschtalg sind aber etwas fester und in reinem Zustande weifser als Ochsentalg. Uebrigens sind sie alle vier bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest, ein wenig zähe. Sie zeichnen sich zum Theil durch einen eigenen Geruch aus, der nach *Chevreul* von *Hircinfett* herrührt, welches beim Verseifen die Seite 923 beschriebene Hircinsäure liefert. Sie enthalten gegen ¾ festes Fett, werden an der Luft bald rancid und gelb. Man bleicht sie mit unterchlorigsaurem Kalk, oder unterchlorigsaurer Magnesia und verdünnter Schwefelsäure. Auf 100 Theile Talg 2 bis 4 Th. unterchlorigsaurer Kalk in dem 4- bis 8fachen Gewicht Wasser gelöst, werden in der Wärme vermischt und die zur Zerlegung nöthige Menge Schwefelsäure zugesetzt. Sie bilden mit Natron feste, harte Seife. — Werden zu Salben und Pflaster benutzt; — ferner zu Kerzen u. s. w.

*Ochsenmarkfett* (*Axungia medullae Bovis*). Durch Auslassen des Ochsenmarks. Gelblichweifses, ziemlich hartes, brüchiges Fett. Schmilzt leicht in der Hand; riecht eigenthümlich, schmeckt milde. — Wird zu feinen Salben und Pomaden verwendet.

*Butter* (*Butyrum vaccinum*). Wird durch starkes Schütteln des Milchrahms, bis sich die Butter in Klumpen ausgesondert hat, bereitet (wobei man als Nebenprodukt *Buttermilch* erhält). Ein weiches, salbenartiges, zart anzufühlendes Fett, mehr oder weniger weifs oder gelb; riecht eigenthümlich angenehm nach Butterfett, Butyrin, welches bei der Saponification die S. 921 beschriebene Buttersäure liefert; schmeckt milde angenehm. Enthält noch Käse und Wasser (oder Buttermilch), welche durch Auslassen entfernt werden. Die ausgelassene Butter besteht nach *Chevreul* aus einem festen kristallisirbaren Fett, was nach *Bromeis* Margarinsäure (keine Talgsäure) enthält, ölsaurem und buttersaurem Glyceryloxid, *Butyrin* (Capron und Caprin), in veränderlichen Verhältnissen. Ferner enthält sie gelben Farbestoff und aro-

matisch riechende Materie. Das Butyrin läfst sich von Elain mittelst Alkohol zum Theil scheiden, der es leichter löst. Es riecht und schmeckt nach Butter, wird sehr leicht sauer. — Die Butter wird bald rancid. Mufs darum immer frisch seyn. Ausgelassene Butter (Schmalz) hält sich aber lange gut. Durch Alter rancid gewordene Butter verliert ihre rancide Beschaffenheit durch wiederholtes Behandeln mit dem doppelten Gewicht heifsen Wassers Man rührt das heifse Gemenge fleifsig durcheinander oder kocht es nach *Peters* besser kurze Zeit und trennt das klare Fett jedesmal von der wässerigen Flüssigkeit. Auf ähnliche Art lassen sich auch andere rancide Fettarten reinigen. Läfst man geschmolzene Butter sehr langsam erkalten, so scheidet sich eine Masse concentrisch gruppirter, undeutlich kristallinischer weifser und fester körniger Kristalle ab, die von einem flüssigen gelben Fett umgeben sind. Durch Pressen lassen sich beide leicht von einander trennen. Giefst man geschmolzene Butter in eiskaltes Wasser, so erhält man sie von der weichen salbenartigen Consistenz der gewöhnlichen frischen Butter. Um frische Butter haltbar zu machen, salzt man sie auch ein, *gesalzene Butter*, diese taugt nicht zum Arzneigebrauch. Besser ist es, sie in Zuckersyrup zu legen, der sie gut conservirt. (Vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 22. S. 68. u. Bd. 29. S. 191.) — Dient zu Salben.

*Schweineschmalz* (*Adeps suilla*, *Axungia Porci*). Vom *Schwein* (*Sus Scropha L.*). Weifs, körnig, von Salbenconsistenz, riecht schwach, schmeckt milde; besteht aus ungefähr 38 Theilen festem und 62 Theilen flüssigem Fett. (Doch wechseln diese Verhältnisse.) Es wird bald rancid. Dieses reinigt man wie Butter. — Dient vorzüglich zu Salben und Pflastern.

*Pferdeschmalz* oder *Kammfett* (*Axungia Equi*), *Hundsfett* (*Axungia Canis*), sind bei gewöhnlicher Temperatur fast flüssig, riechen widerlich; — *Hasenfett* (*Axungia Leporis*) ist gelb oder röthlich, weich, salbenartig, von eigenthümlichem Geruch; zieht an der Luft schnell Häute und trocknet; gehört also zu den austrocknenden Fetten; — *Gänsefett* (*Axungia Anseris*), weifses, salbenartiges, zartes Fett — und noch mehrere andere Fettarten, die in ihren physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger von einander abweichen, werden in Apotheken aufbewahrt, jedoch meist selten mehr gebraucht.

## *Wallrathfett.*

*Synon.:* Cetin. — In dem *Wallrath* und dem Oel des *Delphinus globiceps*.

Fein zerriebener Wallrath wird wiederholt mit siedendem Weingeist von 0,816 spec. Gewicht behandelt, bis der von dem Rückstand abfiltrirte Weingeist nichts Oeliges mehr hinterläfst. Das Ungelöste ist reines Wallrathfett.

Aus der warm gesättigten Auflösung in Alkohol kristallisirt das Wallrathfett in geschmack- und geruchlosen feinen weifsen Blättchen von Perlglanz, schmilzt bei 49° (das aus Delphinöl bei 45°) und gesteht zu einer strahlig kristallinischen Masse, welche fast hart und weniger fett im Anfühlen ist wie Wallrath. Bei 360° verflüchtigt sich das Wallrathfett ohne Zersetzung. 100 Theile kochender Weingeist von 0,821 spec. Gewicht lösen 2,5 Wallrathfett, welches sich beim Erkalten grofsentheils wieder absetzt; es ist leichter in Alkohol löslich, in Aether in der Wärme zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten fest wird; es ist in Holzgeist, Terpentinöl und fetten Oelen löslich. Der trocknen Destillation unterworfen erhält man unter partieller Zersetzung brennbare Gase, ferner 90 p. c. einer bei 23,5 schmelzbaren Masse, welche Oel- und Margarinsäure, unzersetztes Wallrathfett, ein in Kali und Weingeist nicht lösliches Oel und braune Materie enthält (kein Aethal, *Bussy & Lecanu*).

Durch kaustische Alkalien wird das Wallrathfett zersetzt, leichter und schneller bei Gegenwart von margarinsaurem Alkali; es entstehen auf der einen Seite ölsaure und margarinsaure Alkalien, auf der andern scheidet sich Cetyloxidhydrat (Aethal) ab. 100 Wallrathfett liefern 40,64 Cetyloxidhydrat (Aethal) und 60,96 eines Gemenges von Oelsäure und Margarinsäure, was bei 44—43° schmilzt. Diesem Schmelzpunkt nach betrachtet es *Chevreul* als ein Gemenge von 31,6 Margarinsäure und 29,3 Oelsäure. Säuren verhalten sich gegen die Verbindung wie gegen die andern Fett- und Talg-Arten.

*Chevreul's* Analyse giebt für 100 Theile Wallrathfett:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 81,6 |
| Wasserstoff | 12,8 |
| Sauerstoff | 5,6 |

Nach der für diesen Körper von *Dumas* angenommenen Formel enthält derselbe 2 At. Margarinsäure, 1 At. Oelsäure und drei Atome Cetyloxid $3(C_{32}H_{66}O)$. Um in seiner Zusammensetzung den Salzen der Margarin- und Oelsäure analog zu seyn, fehlen dem Wallrathfett die Elemente von 1 At. Wasser. Beide Säuren zusammen neutralisiren 4 At. Basis und es sind nur 3 At. Cetyloxid vorhanden. Da man nun überdiefs nicht weifs, ob die als Margarin- und Oelsäure in dem Wallrathfett angenommenen fetten Säuren wirklich das sind, wofür man sie hält, was der Schmelzpunkt nicht entscheiden kann, so bleibt die Constitution des Wallrathfettes zweifelhaft.

## *Wallrath.*

*Sperma Ceti, Cetaceum.* — Findet sich in besondern Höhlen im Kopfe des *Physeter macrocephalus, -Tursio, -microps, -Orthodon* und *Delphinus edentulus* aufgelöst in Wallrathöl, scheidet sich von dem letztern nach dem Tode des Thiers beim Erkalten kristallinisch aus und wird durch Behandlung mit Kalilauge davon befreit. Der Wallrath besitzt 0,940 spec. Gewicht, schmilzt bei 44—45°, ist geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben; er besteht gröfstentheils aus Wallrathfett, durchdrungen von einem durch kalten Weingeist entziehbaren, farblosen oder gelblich gefärbten Oel. Seine Eigenschaften sind im Uebrigen die des Wallrathfettes.

*Cholsterin (Gallenfett).* Das Cholsterin findet sich im thierischen Körper im Blute, im Gehirn, und namentlich in der Galle, aus welcher es sich in gewissen Krankheitszuständen in der Gallenblase häufig in steinartigen Concretionen abscheidet; die Gallensteine unterscheiden sich von den Blasensteinen durch ihre kristallinische Beschaffenheit, leichte Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Aether und Alkohol. Aus trocknem Blutserum und dem Eigelb der Hühnereier läfst es sich durch Aether ausziehen. Am reinsten gewinnt man es aus den Gallensteinen, die man feingepulvert in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiefst das Cholsterin in durchscheinenden Blättern an, die man durch wiederholte Kristallisationen reinigt. Durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge kann man den Kristallen beigemischte fette Säuren leicht entziehen.

Das Cholsterin stellt grofse weifse perlmutterglänzende, geschmack- und geruchlose Blätter dar, welche leichter als Wasser sind und bei 137° zu einem farblosen Liquidum schmelzen, was zu einer blätterigen kristallinischen, leicht pulverisirbaren, beim Reiben stark elektrisch werdenden Masse erstarrt. Bei Abschlufs der Luft der Destillation unterworfen, destillirt es unverändert über; durch den Einflufs einer raschen und schnellen Erhitzung wird der rückbleibende Theil in seinen Eigenschaften verändert (*Kühn*), seine Dämpfe sind entzündlich und brennen angezündet mit rufsender Flamme.

Ein Theil Cholsterin löst sich in 9 Th. siedendem Alkohol von 0,84, in 5,54 Th. von 0,816 spec. Gewicht; in kaltem Alkohol ist es wenig lös-

lich; die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Kristalle verlieren 5,1 bis 5,2 p. c. ihres Gewichts, ohne ihren Glanz zu verlieren; es löst sich in 12 Th. kaltem, in 22 Th. siedendem Aether. Es löst sich in Holzgeist, sehr schwierig in Terpentinöl. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet es eine Zersetzung, mit Salpetersäure gekocht liefert es *Cholsterinsäure.*

Ein Hauptcharakter des Cholsterins ist seine Unverseifbarkeit mit kaustischen Alkalien, und da es mit Alkalien keine Art von Verbindung eingeht, so ist die Frage, in welcher Form es im Serum des Blutes und in der Galle, in wässerigen Flüssigkeiten also, gelöst ist, von Interesse. Hierüber scheint eine Angabe von *Wagner* den Schlüssel zu geben, indem er gefunden hat, dafs 4 Th. trockner Seife in Wasser gelöst, einen Theil Cholsterin vollständig aufnehmen. Die Zusammensetzung des Cholsterins ist folgende:

| | *Chevreul.* | | *Couerbe.* | | *Marchand.* |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,095 | — | 84,895 | — | 84,86 — 84,90 |
| Wasserstoff | 11,880 | — | 12,099 | — | 12,05 — 12,00 |
| Sauerstoff | 3,025 | — | 3,006 | — | 3,09 — 3,10 |

Aus diesen Verhältnissen lassen sich für das Cholsterin zwei Formeln entwickeln, über deren Richtigkeit eine Bestimmung seines Atomgewichts allein Aufschlufs geben kann, die eine ist $C_{58} H_{66} O$, die andere $C_{56} H_{64} O$. Die erstere setzt einen schwachen Verlust, die andere, wie bei andern sehr kohlereichen Substanzen, einen kleinen Ueberschufs in dem Kohlenstoffgehalte voraus.

*Cholsterinsäure.* Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsterin; entdeckt von *Pelletier* und *Caventou.* Zur Darstellung dieser Säure wird Cholsterin mit mäfsig concentrirter Salpetersäure so lange gekocht, als sich noch eine Einwirkung zeigt. Die heifs abgegossene saure Flüssigkeit setzt beim Erkalten und beim Verdünnen mit Wasser Kristalle ab, die man durch wiederholte Auflösung und Kristallisation aus Alkohol reinigt. Die Cholsterinsäure stellt schwach gelblichgefärbte Nadeln dar, welche leichter als Wasser und geschmacklos sind, Lackmus röthen und bei 58° schmelzen; sie wird beim Erhitzen zersetzt, ist in Wasser wenig, leicht in Aether, flüchtigen und fetten Oelen und in Alkohol löslich; sie bildet mit Basen rothgefärbte, mit den Alkalien lösliche, mit den andern Basen unlösliche oder schwerlösliche Salze. Sie gab in der Analyse 51,942 Kohlenstoff, 7,137 Wasserstoff, 8,505 Stickstoff, 32,416 Sauerstoff (*Pelletier* & *Caventou*), enthält hiernach die Elemente von Salpetersäure.

*Ambrein.* Hauptbestandtheil der Ambra. Zu seiner Darstellung verfährt man mit der Ambra genau wie bei der Darstellung des Cholsterins aus Gallensteinen. Das Ambrein ist weifs, perlmutterglänzend, geruchlos im reinen Zustande, schmelzbar bei 30° (*Pelletier* & *Caventou*), bei 37,5° (*John*); es wird durch trockne Destillation theilweise zerlegt; gleich löslich in kaltem und warmem Alkohol und durch Verdunsten daraus kristallisirbar, löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Unverseifbar durch kaustische Alkalien. *Pelletier* erhielt durch die Analyse 83,37 Kohlenstoff, 13,62 Wasserstoff und 3,31 Sauerstoff.

*Ambreinsäure,* entdeckt von *Pelletier* & *Caventou* durch Behandlung des Ambreins mit Salpetersäure. Wenn man keine Entwickelung von salpetriger Säure beim Sieden des Ambreins mit Salpetersäure mehr wahrnimmt, wird die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen, mit Wasser und kohlensaurem Bleioxid gekocht, das gebildete salpetersaure Bleioxid durch Waschen entfernt, und der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt, welcher Ambreinsäure auflöst und beim Erkalten und Verdunsten in kleinen gelblichen Tafeln absetzt. Die Ambreinsäure ist geschmacklos, von schwachem Geruch, sehr schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether; sie röthet Lackmus, schmilzt bei 100° und bildet mit Alkalien leichtlösliche, mit den andern Basen

schwerlösliche oder unlösliche Salze von gelber Farbe. Die Zusammensetzung der Ambreinsäure ist nach *Pelletier* folgende: 54,93 Kohlenstoff, 7,01 Wasserstoff, 4,71 Stickstoff, 33,75 Sauerstoff; ihr Atomgewicht 1807,02.

*Castorin.* Bestandtheil des Biebergeils (Castoreums). Eine heifse gesättigte Auflösung von Biebergeil in 6 Th. Alkohol setzt beim Erkalten gewöhnliches Fett ab, davon getrennt liefert die filtrirte Flüssigkeit beim langsamen Verdunsten Kristalle von Castorin. Das durch mehrmaliges Umkristallisiren gereinigte Castorin stellt feine vierseitige durchsichtige Nadeln dar von schwachem Biebergeilgeruch und Geschmack, es schmilzt in kochendem Wasser und erstarrt nach dem Erkalten zu einer harten durchsichtigen Masse, welche fest und pulverisirbar ist; es scheint sich mit siedenden Wasserdämpfen zu verflüchtigen, ist schwerlöslich in Alkohol, die gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten, leichtlöslich in Aether, nur in der Hitze in flüchtigen Oelen; es löst sich in kochender verdünnter Schwefelsäure und kristallisirt daraus beim Erkalten, es löst sich in concentrirter Essigsäure und in kaustischen Alkalien ohne Veränderung. Mit Salpetersäure soll nach *Brandes* eine der Ambreinsäure ähnliche Säure daraus entstehen.

## *Wachs (Cera).*

Wachs, oder dem Wachse sehr ähnliche Materien, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich im Blüthenstaube; es dient den Bienen zum Bau ihrer Zellen. Ob es von denselben aus Nahrungsmitteln wie Zucker unter gewissen Umständen erzeugt wird, ist nicht hinreichend ermittelt.

**§. 197.** Durch Umschmelzen der Bienenzellen mit Wasser erhält man Wachs von gelber Farbe (*Cera citrina*) und eigenthümlichem Geruch; es ist hart, in gelinder Wärme knetbar, schwach klebend, kaum fettig, von körnig splittrigem Bruch, leichter als kaltes, schwerer als heifses Wasser, leitet nicht die E. E., schmilzt bei 62—63° C. (50° R.). In dünnen Bändern der Luft und dem Lichte ausgesetzt verliert es von seinem Geruche und wird weifs, an den Kanten durchscheinend; sein Schmelzpunkt erhöht sich auf 70° C. (56° R.) und es erstarrt geschmolzen bei 65° C. (52° R.).

Ueber die Zusammensetzung des Wachses sind von *Gay-Lussac* und *Thenard*, *Chevreul*, *Boudet* und *Boissenot*, *Saussure*, *Ettling* und *Hefs* Untersuchungen angestellt worden. Behandelt man gelbes Wachs mit Aether, so nimmt dieser die Farbe auf, es vertheilt sich zu feinen weifsen zarten kristallinischen Schuppen, die bei 64 bis 65° schmelzen und 80,79—80,84 Kohlenstoff, 13,21—13,22 Wasserstoff und 6,—5,94 Sauerstoff enthalten. (*Hefs.*)

Das Bienenwachs ist ein Gemenge von zwei Substanzen, verschieden von einander durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol. Das in Alkohol leicht lösliche hat den Namen *Cerin*, das schwerlösliche den Namen *Myricin* erhalten.

*Myricin.* Behandelt man Bienenwachs mit kochendem Alkohol, so löst sich das Cerin auf und es bleibt ein Rückstand von Myricin, welches bei 65° schmilzt, sich in 200 Th. kochendem Alkohol, in 99 Th. kaltem Aether löst (*Boudet & Boissenot*, *Buchholz & Brandes*) und bei der trocknen Destillation zum grofsen Theil unverändert überdestillirt; es wird durch kochendes Kali nicht verseift und zeigt nach der Behandlung mit kochender Kalilauge denselben Schmelzpunkt und die nemliche Löslichkeit wie zuvor (*Boudet & Boissenot*, *Ettling*). Aus der heifs gesättigten Lösung in Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in einzelnen Flocken ab.

*Cerin.* Die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn gebleichtes Bienenwachs mit kochendem Alkohol behandelt wird, gesteht nach dem Erkalten zu einer aus feinen Nadeln bestehenden gallertartigen Masse. Die von dem Alkohol getrennte Substanz ist Cerin; es löst sich in 16 Th. kochendem Alkohol, schmilzt bei 62° (*Boudet & Boissenot*) und giebt mit kaustischem Kali gekocht einen trüben Seifenleim. Dampft man die alkalische Seife zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so läfst dieser eine feste Alkali-freie wachsähnliche Substanz zurück, welche sich in Alkohol löst und daraus in Flocken kristallisirt; diese Substanz ist *Cerain*, es schmilzt bei 70° (*Boudet & Boissenot*), nach *Ettling* wird es noch nicht in siedender Kalilauge flüssig.

Die bis jetzt über das Bienenwachs angestellten vollständigsten Untersuchungen sind von *Boudet & Boissenot* und *Ettling; Heſs* und Andere beschäftigten sich nur beiläufig damit, und die von ihnen geäufserten Meinungen über die Natur des Wachses stützen sich auf einige in der Analyse erhaltenen Zahlenresultate, welche, wie sich von selbst versteht, über das ungleiche Verhalten zum Alkohol und zum Kali keinen Aufschlufs zu geben fähig sind.

Das Wachs in den Bienenzellen ist weifs, nicht gelb, und in dem Blüthenstaube der Pflanzen in dem Zustande einer gröfseren Vertheilung der Luft preisgegeben, als diefs auf dem mechanischen Wege des Bänderns beim Bleichen geschehen kann. Wenn es also fähig ist Sauerstoff an der Luft aufzunehmen, so kann man annehmen, dafs es, von den Bienen gesammelt, damit gesättigt ist. Aus dem Umstand nemlich, dafs Aether aus dem gelben Wachse eine Substanz auszieht, welche identisch in ihrer Zusammensetzung mit dem Rückstande ist, schliefst *Heſs*, dafs es kein Gemenge von zwei in ihren Eigenschaften verschiedenen Materien, sondern eine einfache Substanz sey, welche keine Margarinsäure enthalte; allein wenn das Wachs Margarinsäure in Verbindung mit Cerain enthält, so ist es schwer, sich eine Vorstellung zu machen, wie man durch Behandlung mit Aether die Abwesenheit der Margarinsäure beweisen kann.

Es ist als völlig entschieden zu betrachten, dafs das gewöhnliche Bienenwachs ein Gemenge in sehr ungleichen Verhältnissen von zwei Substanzen ist, von denen sich die eine leicht, die andere sehr schwer in Alkohol löst, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs es Wachs giebt, welches nur den einen oder den andern dieser beiden Körper enthält.

Eine Sorte Wachs, welche *Bostock* untersuchte, löste sich vollständig in weniger als 20 Th. Weingeist; nach *Boullay* ist es in 20,6 Th. und nach *Chevreul* erst in 50 Th. siedendem Weingeist von 0,816 spec. Gewicht löslich.

Nach *Buchholz* und *Brandes* enthält das gelbe Wachs $^9/_{10}$ in Alkohol lösliche Theile (Cerin), nach *Boudet* und *Boissenot* 70 Th. Cerin, und das von *Heſs* untersuchte hinterliefs $^9/_{10}$ in Alkohol unlösliche Materie (Myricin). Während *Heſs* aus dem Rückstande des mit Aether behandelten Wachses 80,79 — 80,84 p. c. Kohlenstoff durch die Analyse bekam, erhielt er aus dem von ihm dargestellten Myricin in 3 Analysen 81,38 bis 81,52 p. c. Kohlenstoff. Der Alkohol hatte hiernach eine Materie ausgezogen, welche mehr Sauerstoff enthielt als der unlösliche Rückstand, eine Substanz, die der Aether zurückliefs. *Ettling* erhielt in der That durch die Analyse des Cerins (des in Alkohol löslichen Bestandtheils) 78,8642 Kohlenstoff, 13,4887 Wasserstoff und 7,6470 Sauerstoff, und durch die Analyse des Myricins 81,1517—80,0136 Kohlenstoff, 13,7505—13,8485 Wasserstoff und 5,0978—6,1379 Sauerstoff.

*Chevreul* behandelte Bienenwachs, welches bei 64° zu gestehen anfing und bei 62,75° fest wurde, mit Kalilauge und erhielt 34,6 p. c. eines Säuregemenges, welches aus Margarin- und Oelsäure zu bestehen schien, und 56,7 p. c. einer nicht sauren unverseiften Substanz, welche bei 74,75° fest wurde, beide zusammen geben 101,3 feste Substanz, und diese Gewichtszunahme beweist offenbar, dafs hier eine wirkliche Verseifung stattgefunden hat.

Das aus Cerin durch Verseifung mit Kali erhaltene Cerain gab in der Analyse 80,4387 Kohlenstoff, 13,7485 Wasserstoff und 5,8121 Sauerstoff, es hat also die nemliche Zusammensetzung wie das Myricin. (*Ettling.*)

Das Wachs der Kohlblätter gesteht bei 75°, mit Alkalien behandelt wird es nicht verseift (*Chevreul*), es verhält sich mithin genau wie der Rückstand des verseiften Bienenwachses und wie das Myricin. Das Wachs der *Myrica cerifera* schmilzt bei 49° und giebt bei seiner Verseifung Talgsäure, Margarin- und Oelsäure neben Glyceryloxidhydrat. Alle übrigen Arten von den Substanzen, die man mit Wachs bezeichnet, lassen sich zwischen beiden zuletzt genannten klassificiren, es sind Gemenge in den mannigfaltigsten Verhältnissen von unverseifbaren mit verseifbaren Materien.

Alle Arten von Wachs sind in flüchtigen und fetten Oelen löslich; in fetten Oelen gelöst giebt das Bienenwachs salbenartige Massen, *Cerate.*

### *Destillationsprodukte des Bienenwachses.*

Bei der Destillation des gebleichten Bienenwachses erhält man als erstes übergehendes Produkt eine weifse feste harte Masse, die sog. Wachsbutter, später geht ein flüssiges mit Kristallblättchen gemengtes Oel über, während im Rückstande eine schwarze elastische, etwas lederartige, in Alkalien unlösliche Masse bleibt, die bei fortgesetzter Erhitzung flüchtiges Oel liefert und Kohle hinterläfst.

Die Wachsbutter giebt mit verdünnter Kalilösung erwärmt einen bräunlichen Seifenleim, auf dessen Oberfläche sich in der Wärme eine klare ölartige Flüssigkeit sammelt, die beim Erkalten zu einer weifsen kristallinischen Masse erstarrt.

Das Alkali nimmt hierbei aus der Wachsbutter eine fette Säure auf, welche, mit Salzsäure abgeschieden, nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol warzenförmige weifse, fettig anzufühlende Kristalle von geringem Glanze darstellt, die bei 54° schmelzen und bei 52,2° erstarren. Die Zusammensetzung dieser Säure ist unbekannt.

Die auf der aus Wachsbutter erhaltenen Seife schwimmende unverseifbare Substanz kristallisirt aus heifs gesättigtem Alkohol in blendend weifsen Spieschen und Blättchen, welche getrocknet atlasglänzend sind und bei 52° zu einem durchsichtigen Oele schmelzen, welches bei 43° zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Seiner Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften nach ist dieser Körper identisch mit Paraffin.

Wird die Wachsbutter wiederholten Destillationen unterworfen, so verliert sie immer mehr ihre feste Beschaffenheit und liefert als letztes Produkt ein gelbliches dünnflüssiges Oel, welches eine fette Säure, Paraffin und einen gelblichen Farbstoff enthält, von welchem es leicht durch Rectifikation über etwas Kalihydrat gereinigt werden kann; es siedet in diesem Zustande bei 137°, besitzt ein spec. Gewicht von 0,7502 und die nemliche Zusammensetzung wie das ölbildende Gas. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich carminroth, beim Erwärmen schwarz, mit Chlorwasserstoffsäure scheint es eine Verbindung einzugehen.

Bei der Destillation des Wachses bemerkt man unter den Produkten kohlensaures Gas, aber weder Akrolein noch Fettsäure. (*Ettling.*)

Das Bienenwachs wird zuweilen verfälscht, z. B. mit Harz, Erbsenmehl, Schwefelpulver u. s. w. Mit wässerigem Weingeist läfst sich das Harz ausziehen, die beigemengten Substanzen scheiden sich beim Schmelzen ab. Eine Verfälschung mit Talg läfst sich an der weicheren Consistenz, der leichteren Schmelzbarkeit und an dem Fettsäuregehalt des Destillates leicht erkennen. — In der Pharmacie wird es zu Salben, Pflaster, Wachsschwamm, Wachspapier u. s. w. verwendet.

### *Wachsähnliche Substanzen aus dem Pflanzenreich sind ferner:*

Das sogenannte *Japanische Wachs* oder *Baumwachs*, aus den Früchten von *Rhus succedanea L.* erhalten, kommt seit Kurzem aus Ostindien.

Fälschlich glaubte man auch, es käme aus Amerika und nannte es *amerikanisches Wachs.* — Eine dem weifsen Wachs sehr ähnliche Masse; hat eine blafsgelblichweifse Farbe, ist durchscheinend, überzieht sich mit der Zeit mit einem weifslichen Hauch. Seine Consistenz ist fast wie die des weifsen Wachses, jedoch ist es etwas brüchiger und weicher, fühlt sich auch mehr fett an als Wachs, riecht und schmeckt etwas rancid; spec. Gewicht 0,97; beim Kauen zertheilt es sich zu einem körnigen Pulver; schmilzt bei 40° R. und erstarrt bei 34°. Löst sich leichter und vollständig in Alkohol, eben so in Aether. Mit Alkalien saponificirt es sich leicht und wird gröfstentheils in Margarinsäure, oder eine ähnliche Säure, verwandelt. Besteht nach *Oppermann* aus 72,8788 Kohlenstoff, 12,0297 Wasserstoff und 15,0915 Sauerstoff. — Man kann diese Wachsart wie Bienenwachs zum Theil zu Salben und Pflaster benutzen; wegen der meistens ranciden Beschaffenheit taugt es aber, ohne vorherige Reinigung, nicht zu feinen Salben. Als Brennmaterial ersetzt es das Wachs nicht, denn es brennt noch schlechter als Talg, wahrscheinlich wegen seinem bedeutenden Gehalt an Sauerstoff. (Vergl. auch Magaz. für Pharmac. Bd. 35. S. 57.)

*Wachs des nordamerikanischen Wachsbaums (Myrica cerifera* u. a.). Wird erhalten durch Auskochen der reifen Früchte mit Wasser. Das Wachs schwimmt oben auf und wird durch Umschmelzen gereinigt. — Grünliches, durchscheinendes Wachs, kann durch's Sonnenlicht ganz gebleicht werden; fest und brüchig in der Kälte, so dafs es sich pulvern läfst; spec. Gewicht = 1; schmilzt bei 34° R.; besteht nach *John* aus 6,6 Cerin und 1 Myricin. Nach *Chevreul* besteht es aus Talg und grünem Harz, und bildet bei der Saponification Talg-, Margarin- und Oelsäure, so wie Oelsüfs. (Vergl. auch Magaz. für Pharm. Bd. 8. S. 83.) — Kann wie das vorhergehende benutzt werden.

Die Wachsarten aus andern Pflanzen, z. B. aus Croton sebiferum, Celastrus ceriferus, *Pé-lá* (Magaz. für Pharm. Bd. 11. S. 129), und *Palmenwachs*, aus Ceroxylon Andicola (Magaz. f. Pharmac. Bd. 23. S. 194), sind nicht bei uns in Apotheken gebräuchlich. Die Milch des *Kuhbaums* enthält, nach *Marchand*, kein Wachs, sondern zwei Harze, von einer dem Camphoröl ähnlichen oder gleichen Zusammensetzung und einen kautschuckähnlichen Stoff, von der Formel $C_{20}\ H_{66}\ O_5$. Manche haben zum Theil mehr harzartige Beschaffenheit. — Dahin gehört auch

das *Stopfwachs, Bienenharz (Propolis)*. Dieses ist die Substanz, womit die Bienen die Risse der Körbe überziehen, um das Licht, Luft u. s. w. abzuhalten. Eine braungelbe, zähe, klebrige Substanz, die nach Storax riecht. Besteht nach *Vauquelin* aus 3 Theilen Harz und 1 Theil Wachs und Unreinigkeiten. — Wurde ehedem zu Pflaster und Salben gebraucht.

*Cerosin.* Formel: $C_{48}\ H_{100}\ O_2 = C_{48}\ H_{96},\ H_4\ O_2$ (*Dumas*). — Auf der Oberfläche des violetten und anderer Zuckerrohrarten scheidet sich eine weifse oder graugrüne wachsartige Materie ab, die entweder durch Abschaben oder beim Erhitzen des Saftes zum Sieden, wo sie sich mit dem Schaum oben abscheidet, gesammelt werden kann. Sie wird durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt. — Das Cerosin bildet feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche Papier nicht beflecken, zwischen den Fingern nicht weich werden und sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt bei 82° C., wird bei 80° wieder fest, von 0,961 spec. Gewicht bei 10°, geruchlos, erleidet durch Kochen mit Kali keine Veränderung und verändert sich nicht an der Luft. Es ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, völlig löslich in kochendem, damit beim Erkalten eine opodeldockähnliche Masse bildend. Unlöslich in kaltem und schwerlöslich in heifsem Aether. (*Avequin.*)

*Cerainsäure.* Die bei Behandlung der Waizenstärke mit Salpetersäure bei der Darstellung der Oxalsäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ausscheidende wachsartige Substanz ist von *Hefs* mit dem Namen *Cerain-*

*säure* belegt worden; er fand, dafs sie sich leicht mit Alkalien zu einer Seife verbindet, die durch Säuren zersetzt wird; sie ist löslich in Alkohol und Aether. Nach einer Analyse enthält diese Substanz 73,37 Kohlenstoff, 12,14 Wasserstoff und 14,49 Sauerstoff.

## Anhang.

### *Nicht oder wenig untersuchte organische Säuren.*

*Chelidonsäure, Schöllsäure.* Von *Probst* in dem Kraut und der Wurzel von *Chelidonium majus* entdeckt. — Zu ihrer Darstellung zieht man die frisch getrocknete Pflanze mit natronhaltigem Wasser aus, übersättigt das klare Filtrat, oder auch den geklärten ausgeprefsten Saft mit Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Bleioxid. Der mit etwas verdünnter Salpetersäure gewaschene Niederschlag wird mit Schwefelnatrium zersetzt, mit dem Schwefelblei und Thierkohle aufgekocht, das überschüssige Schwefelnatrium durch eine Säure zerlegt und das verdampfte Filtrat kalt mit Schwefelsäure gefällt. Durch wiederholtes Umkristallisiren erhält man die Säure rein. — Sie bildet kleine, farblose, stark saure, geruchlose, an der Luft verwitternde, nicht flüchtige Kristalle. Löst sich in 166 Th. Wasser bei 8°, in 709 Th. 75procentigem Alkohol bei 22° und in 26 Th. kochendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch überschüssiges Kalkwasser in der Hitze, ferner durch Blei-, Quecksilber- und Silbersalze weifs gefällt.

Die chelidonsauren Alkalien sind leicht löslich, kristallisirbar; chelidonsaurer Baryt, Kalk und Strontian sind schwer löslich, chelidonsaure Bittererde ist in 79 Th., Zinkoxid in 146 Th. Wasser löslich; das bei 100° getrocknete Silbersalz enthält 56,5 p. c. Silberoxid. (*Probst.*)

Die Säure enthält nach einer damit angestellten Analyse, die indessen wiederholt werden mufs, 38,17 Kohlenstoff, 2,22 Wasserstoff und 59,61 Sauerstoff, was nahezu der Formel $C_7\ H_4\ O_6$ entspräche. Jedenfalls besitzt diese Säure eine Zusammensetzung, welche der in derselben Pflanzenfamilie vorkommenden Meconsäure verwandt ist. — Das Silbersalz gab als Atomgewicht der Säure die Zahlen 1068,.. und 1059.

*Caincasäure (Acidum caincicum).* Synon.: *Caincabitter (Caincanium).* Formel: $C_8\ H_{14}\ O_4$ (?) (*J. L.*). — Von *François*, *Pelletier* und *Caventou* entdeckt. — Findet sich in der Caincawurzel (von Chiococca racemosa L., Ch. densifolia und Ch. anguifuga Mart.). Man erhält sie, indem man den alkoholischen Auszug der Wurzel verdampft, den Rückstand mit Wasser in der Siedhitze behandelt und die Flüssigkeit mit soviel Kalkmilch versetzt, bis sie nicht mehr bitter schmeckt. Das niedergefallene basische Kalksalz zerlegt man durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kleesäure; aus dem Filtrat setzen sich Kristalle von Caincasäure ab. Oder man fällt die concentrirte wässerige Abkochung der Wurzel mit Bleiessig, behandelt den gewaschenen Niederschlag kochend mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und verdampft.

Die Caincasäure kristallisirt in kleinen weifsen, büschelförmig vereinigten Nadeln, ist geruchlos, anfangs fast geschmacklos, später sehr unangenehm bitter und scharf. Sie ist luftbeständig, sublimirt beim Erhitzen theilweise, mit Rücklassung von Kohle. Sie löst sich in 600 Th. Wasser und in ebensoviel Aether, leichter in Alkohol; die Auflösungen röthen Lackmus. Salzsäure oder Salpetersäure lösen sie leicht und verwandeln sie schon in der Kälte in eine Gallerte, welche beim Verdünnen mit Wasser weifse Flocken fallen läfst, die nach dem Auswaschen geschmacklos und in Wasser unlöslich sind. Von Schwefelsäure wird sie zersetzt; in Essigsäure ist sie ohne Veränderung löslich. Das Caincasäurehydrat enthält 9 p. c. Wasser, welches in ihren Salzen durch die Base ersetzt wird. Die caincasauren Alkalien sind unkristallisirbar, leichtlöslich in Wasser und Weingeist und schmecken bitter. Säuren schlagen aus ihren Auflösungen die Säure nieder.

*Kramersäure (Acidum Cramericum).* Zuerst von *Peschier* beschrieben. Sie findet sich in dem käuflichen amerikanischen Ratanhiaextract. Aus mehreren im Handel vorkommenden Arten der Ratanhiawurzel (*Krameria triandra*) konnte die Säure nicht erhalten werden. Aus dem in Wasser gelösten Extract oder aus der Abkochung von einer diese Säure enthaltenden Wurzel wird durch Leim und Eisenvitriol der Gerbestoff, der Farbstoff und die Gallussäure niedergeschlagen. Das überschüssige Eisen wird durch Kalkerde gefällt. Die Flüssigkeit enthält nun kramersaure Kalkerde, die man durch kohlensaures Kali zersetzt. Eine andere Bereitungsart besteht darin, dafs man die vom Gerbestoff befreite kochende Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht und noch heifs filtrirt. Beim Erkalten kristallisirt kramersaure Baryterde. Das auf die beschriebene Weise dargestellte Baryt- oder Kalisalz wird mit essigsaurem Bleioxid gefällt und aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff die Kramersäure geschieden. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ab, woraus beim Stehen allmählig die Säure in kleinen luftbeständigen Kristallen anschiefst. Sie hat einen sauren zusammenziehenden Geschmack und ist nicht flüchtig. Die Säure ist bemerkenswerth durch ihr Verhalten zu Baryt.

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz kristallisiren, das Barytsalz bildet sehr kleine biegsame Kristalle, in Alkohol ist es unlöslich und nur von 600 Th. kochendem Wasser wird es gelöst. Weder durch Schwefelsäure noch durch schwefelsaure Salze, wohl aber durch kohlensaure wird diese Lösung gefällt. Die Säure hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, der schwefelsauren Baryterde den Baryt zu entziehen. Das basische Barytsalz ist in 450 Theilen Wasser löslich.

*Kaffeesäure* und *Kaffeegerbsäure*; von *Runge* entdeckt, nachher von *Pfaff* untersucht. Sie werden erhalten, wenn man das Kaffeedecoct mit essigsaurem Blei versetzt, wodurch kaffeesaures und kaffeegerbsaures Blei gefällt wird. Man scheidet durch Schwefelwasserstoff das Blei ab, verdampft die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz und vermischt sie mit einer gleichen Menge Alkohol, wodurch *Kaffeesäure* als weifses Pulver abgeschieden wird, während die *Kaffeegerbsäure* darin gelöst bleibt. Durch Lösen in Wasser läfst sich die Kaffeesäure von den damit gemengten unlöslichen Salzen trennen. Ihre Verbindungen mit den Alkalien kristallisiren nicht und sind von rein brauner Farbe. Baryt und Kalk geben damit gelbe, in Salpetersäure lösliche Niederschläge. Ihre bemerkenswertheste Eigenschaft ist, dafs sie bei ihrer Zersetzung in der Hitze den dem gebrannten Kaffee eignen aromatischen Geruch verbreitet.

Die *Kaffeegerbsäure* ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Sie gehört zu den Gerbsäuren, welche Eisensalze grün fällen. Kupferoxidsalze werden dadurch pistaziengrün gefällt; dieser Niederschlag löst sich in Ammoniak. Mit den Erden giebt sie gelbgefärbte, in Wasser unlösliche Verbindungen. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt.

*Boletsäure (Acidum boleticum).* — Von *Braconnot* im *Boletus pseudoigniarius* entdeckt. Behandelt man den verdampften Saft des Schwamms mit Alkohol, so hinterbleibt ein weifser Rückstand, der nach dem Auflösen in Wasser, Fällen mit salpetersaurem Bleioxid und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, die Boletsäure liefert. — Kristallisirt in farblosen, vierseitigen Nadeln, von saurem, dem Weinstein ähnlichen Geschmack, reagirt stark sauer und ist fast unzersetzt sublimirbar; löst sich in 180 Th. Wasser von 20°, in 45 Th. Alkohol. Fällt Eisenoxid vollkommen aus seinen Auflösungen.

*Schwammsäure (Acidum fungicum).* — Kommt nach *Braconnot* in den meisten Schwämmen vor; im freien Zustande in Peziza nigra, an Kali gebunden in Hydnum hybridum, Boletus juglandis, B. pseudoigniarius, Merulius cantharellus u. s. w.; wird auf ähnliche Art wie die Boletsäure dargestellt. Die Säure ist farblos, stark sauer, zerfliefslich, nicht kristallisirbar.

*Tanacetsäure.* — Nach *Peschier* enthalten die Blüthen von *Tanacetum vulgare* eine in Wasser lösliche, in Nadeln kristallisirende Säure, welche Baryt-, Kalk-, Blei-, Silber-, Zink- und Quecksilberoxidulsalze fällt.

*Lactucasäure.* Die von *Pfaff* im Safte von *Lactuca virosa* als eigenthümlich angenommene Säure ist, nach Versuchen von *Walz*, Kleesäure.

*Atropasäure.* Von *Richter* in der Atropa Belladonna entdeckt, worin sie, mit Atropin verbunden, enthalten seyn soll. Er erhielt sie, indem er die bei seiner Bereitung des Atropins resultirende ammoniakalische Flüssigkeit durch Verdampfen und Zusatz von Kali von dem Ammoniak befreite, mit Thierkohle entfärbte und das atropasaure Kali, nach dem Verdampfen zur Trockne, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte, wo die Atropasäure kristallisirte. Sie war flüchtig. Ihre Eigenthümlichkeit ist noch nicht näher dargethan.

*Cocogninsäure.* — In den Saamen von *Daphne Gnidium.* Man erhält sie nach *Göbel* daraus, indem man das weingeistige Extract der Saamen mit Wasser behandelt und das Filtrat verdunstet. Sie kristallisirt in farblosen, vierseitigen, eigenthümlich säuerlich schmeckenden Prismen.

*Solaninsäure,* soll nach *Peschier* in allen Solanenarten vorkommen.

*Coniinsäure* im *Conium maculatum L.;* andere problematische Säuren sind noch:

*Ahornsäure,* in Acer campestre L., und *Maulbeerholzsäure, Chinanovasäure, Menispermsäure, Seidenwurmsäure* etc.

*Anemonsäure, Saponsäure* u. s. w. siehe bei *Anemonin, Saponin* u. s. w.

## *Aetherische Oele.*

Durch Destillation einer grofsen Anzahl von Pflanzenstoffen mit Wasser erhält man die ätherischen Oele; es sind diefs mehr oder weniger flüchtige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten, welche mehrentheils den ganzen Geruch des Pflanzenstoffs besitzen, gewöhnlich farblos und zuweilen eigenthümlich gefärbt sind; sie sind leicht entzündlich, brennen mit stark leuchtender rufsender Flamme und erleiden durch die Einwirkung des Wassers und der Luft besondere Veränderungen.

Diesen Körpern ähnlich sind gewisse andere Verbindungen, die durch zerstörende Destillation von Pflanzen und Thiersubstanzen entweder für sich allein oder mit Zusatz von Kalk und starken Basen erzeugt werden; es sind diefs die sogenannten brenzlichen oder empyreumatischen Oele, die man ihrer Beschaffenheit und Eigenschaften wegen zu dieser Klasse rechnet; die letzteren werden als Produkte der Zersetzung der Pflanzen- und Thierstoffe beschrieben werden.

Manche ätherische Oele finden sich fertig gebildet in Pflanzentheilen, wie in den Citronen- und Pomeranzenschalen, aus denen sie durch blofses Auspressen schon erhalten werden können, andere fliefsen aus Bäumen in Verbindung mit Harzen, als sogenannte *Balsame* aus. Es ist von andern flüchtigen Oelen bewiesen worden, dafs sie durch eine eigenthümliche Art von Umsetzung aus zwei oder mehreren nicht flüchtigen Materien erst beim Zusammenbringen der Pflanzenstoffe mit Wasser gebildet werden. Dahin gehören das ätherische Oel der bittern Mandeln und des Senfs und alle durch den Act der Gährung und Fäulnifs erzeugte flüchtige und ölartige riechende Materien. (Siehe Amygdalin.) Vollkommen geruchlose Pflanzen, z. B. das Kraut von *Centaurium minus,* geben, mit Wasser der Gährung überlassen, bei der Destillation durchdringend riechende ätherische Oele (Fuselöle); das ätherische Oel der *Spiraea ulmaria* kann mit allen seinen Eigenschaften durch einen Oxidationsprocefs aus Salicin künstlich gebildet werden, und durch Processe ähnlicher Art erhält man aus Stärke und Sägespänen, wenn sie mit Braunstein und Schwefelsäure der Destilla-

tion unterworfen werden, neben Kohlensäure und Ameisensäure stark riechende, den flüchtigen Oelen in allen ihren Eigenschaften vollkommen ähnliche Flüssigkeiten.

Bei vielen riechenden Pflanzenstoffen, wie bei den Lindenblüthen und Jasmin, kann man das riechende Princip mit fetten Oelen und Aether ausziehen; allein durch Destillation mit Wasser erhält man daraus kein Oel, entweder weil es durch Berührung mit Wasser in höherer Temperatur verändert wird, oder in Wasser so auflöslich ist, daſs seine Abscheidung nicht gelingt. Bei manchen, die zur letzteren Klasse gehören, läſst sich sehr häufig das ätherische Oel gewinnen, wenn das über den Pflanzenstoff abdestillirte Wasser mit Kochsalz gesättigt wird.

Sehr viele ätherische Oele enthalten feste kristallinische Verbindungen, sogenannte *Stearoptene*, in Auflösung, welche bei vielen, namentlich bei dem Lavendelöl und Baldrianöl, reiner *Camphor* sind; andere sind Gemenge von flüssigen, flüchtigen ölartigen Säuren mit indifferenten Oelen; manche enthalten Stickstoffverbindungen, wie Blausäure und Ammoniak.

Ihrem specifischen Gewichte nach unterscheidet man flüchtige Oele, welche im Wasser zu Boden sinken, *schwere*, von andern, die auf dem Wasser schwimmen, *leichte*, ätherische Oele.

Ihrer Zusammensetzung nach unterscheidet man sie in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige. Bei allen bis jetzt untersuchten sauerstofffreien ätherischen Oelen hat sich das merkwürdige Resultat herausgestellt, daſs sie einerlei Verhältniſs Kohlenstoff und Wasserstoff, ausdrückbar durch die empirische Formel $C_{10}H_{16}$, enthalten; sie besitzen bei sehr ungleichen Eigenschaften eine gleiche Zusammensetzung.

Unter den sauerstoffhaltigen Oelen hat man bis jetzt keine Beobachtungen gemacht, die sie mit einander in bestimmte Beziehungen bringen könnten; es sind dieſs meistens Gemenge von mehreren Oelen, die sich, wenn sie sich einander gleich verhalten, nicht von einander trennen lassen, und wenn sie ungleich flüchtig sind, so gelingt es wohl, den minder flüchtigen Theil in reinem Zustande darzustellen, allein der flüchtigere Theil ist stets mit dem minder flüchtigen gemengt und die Kenntniſs seiner Zusammensetzung deshalb werthlos.

Alle ätherische Oele sind mischbar in jedem Verhältniſs mit Alkohol (wasserfreiem Weingeist), sie lösen sich in verdünntem um so leichter und in um so gröſserer Menge auf, je mehr Sauerstoff sie in chemischer Verbindung enthalten; sie lösen sich in geringer Menge im Wasser auf, dem sie ihren Geruch ertheilen (destillirte Wasser). Die über riechende Pflanzenstoffe destillirten Wasser werden, wenn sie fremde veränderliche Substanzen enthalten, leicht schleimig und verlieren ihren Geruch durch die Veränderung, welche das aufgelöste Oel erleidet; alle diese leicht veränderlichen destillirten Wasser werden in verschlossenen Gefäſsen haltbar, wenn sie frisch bereitet zum zweitenmale destillirt werden.

Der Geruch selbst, den die ätherischen Oele besitzen, scheint in einer ganz bestimmten Beziehung zu der Veränderung zu stehen, die sie im Allgemeinen durch Berührung mit Luft erfahren. Die meisten davon nehmen aus der Luft Sauerstoff auf, und diejenigen unter ihnen riechen am stärksten, welche sich am schnellsten oxidiren. Werden sauerstofffreie ätherische Oele über frischgebrannten Kalk im luftleeren Raume oder in einem Strome kohlensaurem Gas destillirt, so ist das Destillat vollkommen geruchlos, und es ist unmöglich in diesem Zustande Citronöl von Wachholderbeerenöl oder Terpentinöl zu unterscheiden; ein kurzes Aussetzen an die Luft, noch schneller ein Verbreiten auf Papier, macht sie augenblicklich stark riechend, aber das Oel wird in diesem Fall klebrig und harzähnlich. Hier scheint also der Act der Oxidation, wie beim Arsenik, den Geruch zu bedingen. In dem Grade als die Oele älter werden und öfterer mit Luft in Berührung kommen, werden sie dicker, zähe, terpentinähnlich, sie nehmen zuletzt alle Eigenschaften der Harze an. Viele indifferente Oele nehmen, der Luft ausgesetzt, eine saure Reaction an; die

hierbei entstehende Säure ist nur bei dem Zimmtöl und Bittermandeöl genau untersucht, sie ist Zimmtsäure oder Benzoesäure, bei andern Essigsäure (*Bizio*).

Es ist wahrscheinlich, dafs die Harze, die sich an der Luft durch Oxidation des Oels bilden, identisch sind mit den in den Balsamen enthaltenen Harzen, doch liegen hierüber keine Versuche vor.

Bei der Oxidation der ätherischen Oele an der Luft entsteht nach der Beobachtung von *Saussure* neben den erwähnten Produkten kohlensaures Gas.

Das Verharzen der Oele an der Luft beruht unzweifelhaft auf einer Sauerstoffaufnahme; ob dieser Sauerstoff geradezu an das Oel tritt, ob das Oel die Rolle eines Radikals spielt und das gebildete Harz also ein Oxid des Oels darstellt, diefs ist nicht wahrscheinlich. Es läfst sich im Gegentheile darthun, dafs die sauerstofffreien ätherischen Oele den Wasserstoff in zweierlei Zustand gebunden enthalten, wovon eine Portion mit grofser Leichtigkeit hinweggenommen werden kann, während die andere der Einwirkung von Sauerstoff, Chlor und Iod einen starken Widerstand entgegensetzt.

Alle sauerstofffreien ätherischen Oele geben, mit Iod in Berührung, mit einer Art von Verpuffung, Wasserstoff an das Iod ab, und eine gewisse Menge Iod nimmt den Platz dieses ausgetretenen Wasserstoffs ein; in dieser neuen Verbindung, welche noch sehr reich an Wasserstoff ist, wird durch Hinzubringen von Iod kein Wasserstoff mehr abgeschieden. Aehnlich verhält sich Chlor und man kann hinzufügen der Sauerstoff, beide nehmen Wasserstoff hinweg und treten an seine Stelle, in der Art also, dafs die neu entstandenen Produkte, das Harz z. B., stets weniger Wasserstoff enthalten müssen als das Oel. Beim Erwärmen des Terpentin-, Rosmarin-, Lavendel- etc. Oels mit Kupferoxid und Bleihyperoxid entsteht eine lebhafte Reaction, unter Bildung von Wasser werden diese Oxide partiell desoxidirt; höhere Chlorverbindungen, wie Sublimat und Zinnchlorid, Antimonchlorür, werden zu niederen und letzteres oft bis zu Metall reducirt. Goldchlorid wird von allen sauerstofffreien Oelen zu Metall reducirt, mit sauerstoffhaltigen Oelen ist es hingegen mischbar ohne Veränderuzg.

Bei Berührung mit Salpetersäure werden die ätherischen Oele in harzartige Produkte verwandelt, welche sehr wenig untersucht sind; manche Oele brechen in Flamme aus, wenn sie mit rauchender Salpetersäure oder mit einem Gemenge derselben mit Schwefelsäure gemischt werden. Mit mäfsig concentrirter Salpetersäure unter beständiger Erneuerung derselben gekocht, lösen sich die sauerstofffreien ätherischen Oele nach und nach auf und liefern eigenthümliche kristallisirbare Säuren, keine Oxalsäure. (s. Terpentinsäure S. 1037.)

Die flüchtigen Oele lösen Phosphor und Schwefel, sie sind mischbar mit Schwefelkohlenstoff, mit Essigsäurehydrat und nehmen Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff in grofser Menge auf. Die Blausäure kann den Oelen durch Behandlung mit Quecksilberoxid nicht, mit Alkalien nur schwierig entzogen werden.

In dem Folgenden sind die einzelnen Oele und ihr Verhalten zu andern Körpern beschrieben, die Untersuchung derselben läfst noch vieles zu wünschen übrig, und es bedarf eines gründlichen Studiums ihrer Veränderungen durch oxidirende Substanzen, oder Chlor und Iod, um zu einer sicheren Erkenntnifs über ihre Constitution zu gelangen. Terpentin- und Citronöl sind z. B. beide ausdrückbar durch die Formel $C_{10}\,H_{16}$, das Citronöl kann seyn $C_{10}\,H_{14} + H_2$, das Terpentinöl $C_{20}\,H_{30} + H_2$, die Festsetzung dieser oder einer ähnlichen Constitution kann durch die Analyse nicht erwartet werden.

a) *Sauerstofffreie ätherische Oele.*

*Terpentinöl* (*Oleum* seu *Spiritus Terebinthinae*), wird erhalten durch Destillation des Terpentins, einer Art flüssigen Harzes (von verschiedenen Species aus dem Geschlechte *Pinus*), mit Wasser. Das im Handel vorkommende ist durch Einflufs der Luft immer etwas harzhaltig geworden. Um es rein zu erhalten, wird es mit Wasser nochmals destillirt, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. In diesem Zustande ist es wasserhell, sehr dünnflüssig, von durchdringendem balsamischem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Hat ein spec. Gewicht von 0,86—0,87. Das käufliche röthet stets Lackmus, das reinste rectificirte nicht. Es siedet bei 156°. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 4,764 (*Dumas*). In Wasser ist es sogut wie unlöslich, theilt diesem aber seinen Geruch mit. Bei langem Stehen in der Kälte scheidet sich bisweilen aus dem Terpentinöl ein festes Hydrat aus, welches auf $C_{10} H_{16}$ nach *Blanchet & Sell* 2 At. Wasser, nach *Dumas & Pelligot* 3 At. Wasser enthält. Diese Substanz ist kristallinisch, schmilzt und sublimirt bei 150°; löst sich in 22 Th. kochendem Wasser und kristallisirt daraus beim Erkalten, da sie 200 Th. kalten Wassers zu ihrer Lösung bedarf. Alkohol löst sie sehr leicht, ebenso Essigsäure. Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit rother Färbung, Wasser scheidet sie aus der sauren Lösung ab, jedoch nicht unverändert. Alkalien wirken nicht darauf ein. Kalte Salpetersäure löst sie ohne Zersetzung. In grofser Menge soll dieses Terpentinölhydrat erhalten werden, wenn man das Oel mit Salpetersäure und Alkohol gemischt Monate lang stehen läfst. Der Antheil des Oeles, der mit Salzsäure eine kristallinische Verbindung bildet, soll der das Hydrat liefernde seyn. (*Wiggers.*) In absolutem Alkohol und Aether ist das Terpentinöl sehr leicht löslich und läfst sich mit fetten Oelen in jedem Verhältnifs mischen. In 100 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew. lösen sich nur 13½ Th. Man kann daher durch Waschen mit kleinen Mengen Weingeist dem nicht rectificirten Terpentinöl seinen Harzgehalt entziehen. Mit Salpetersäure oder mit Vitriolöl gemischt bräunt es sich stark unter Erhitzung; mit einem Gemisch beider Säuren zusammengebracht entzündet es sich. Chlor verbindet sich damit unter Wärmeentwickelung, wird wenig Oel in das Gas gebracht, so entzündet es sich; bei langsamer Einwirkung kann ein Viertel des Wasserstoffs des Oeles durch Chlor ausgeschieden und vertreten werden (Chlorcamphen von *Deville*). Auch Brom und Iod verbinden sich mit dem Terpentinöle, es löst die Hälfte seines Gewichts Schwefel, auch Phosphor, in der Hitze auf. Die Schwefelverbindung ist roth und dickflüssig, *Beguin's Schwefelrubin.*

Das reine Terpentinöl enthält keinen Sauerstoff. In 100 Th. besteht es aus 88,46 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff, was dem Verhältnifs $C_5 H_8$ entspricht.

Mit Chlorwasserstoffgas bildet das Terpentinöl zwei Verbindungen, die eine ist fest und kristallinisch, die andere flüssig. Durch Behandlung mit kohlensaurem Natron läfst sich die überschüssige, nicht chemisch gebundene Salzsäure leicht entfernen. Die gereinigte flüs-

sige Verbindung der Säure mit dem Oele ist unzersetzt destillirbar, farblos, in Alkohol und Aether löslich.

Treibt man die Dämpfe dieses Körpers durch ein mit Kalkerde gefülltes und so stark erhitztes Rohr, dafs sich nichts darin verdichtet, so bildet sich Chlorcalcium, und ein mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetztes Oel wird in der Vorlage verdichtet erhalten; es ist von *Blanchet & Sell Peucyl*, von *Soubeiran* und *Capitaine Peucylen*, von *Deville Terebilen* genannt worden, ist farblos und leichtflüssig, hat ein spec. Gew. von 0,86 und siedet bei 134°.

Die feste Verbindung der Salzsäure mit Terpentinöl, der sogenannte künstliche Camphor, ist von *Kindt* entdeckt worden. Er wird durch Waschen mit kohlensaurem Natron und Wasser, durch Sublimation mit kohlensaurer Kalkerde, Lösen in Alkohol und Fällung daraus durch Wasser gereinigt. Er ist weifs, durchscheinend, kristallinisch, schwimmt auf Wasser, schmeckt gewürzhaft, röthet das Lackmus nicht, löst sich nur unmerklich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösung wird durch salpetersaures Silberoxid nicht gefällt. Er sublimirt unzersetzt. Durch öfteres Sublimiren mit Kreide oder Bolus wird er theilweise zersetzt; wird er durch glühende Röhren geleitet, so giebt er brennbare mit Salzsäure gemischte Gase. Angezündet verbrennt er mit grüner Flamme unter Geruch nach Chlorwasserstoff. Diese Verbindung ist von *Houton-Labillardière*, *Oppermann*, *Blanchet & Sell* und *Dumas* mit vollkommen übereinstimmenden Resultaten analysirt worden und besteht darnach aus 70,20 Kohlenstoff, 10,01 Wasserstoff, 19,48 Chlor. Diesem procentischen Gehalte entspricht die Formel $C_{20}\ H_{34}\ Cl_2$.

Durch 10—12malige Destillation der alkoholischen Lösung über Kalkhydrat wird dem Terpentincamphor sein Salzsäuregehalt entzogen und er verwandelt sich in ein dem Terpentinöle (*Camphen* von *Dumas*) procentisch gleich zusammengesetztes, farbloses, dickliches, süfslich aromatisch schmeckendes Oel, von *Blanchet & Sell Dadyl*, von *Soubeiran* und *Capitaine Tereben*, von *Deville Camphilen* genannt. Sein spec. Gewicht ist 0,87. Es kocht bei 145°, ist ohne Wirkung auf Kalium, in Alkohol und Aether löslich. Mit Schwefelsäure verbindet es sich, von Salpetersäure und Kali wird es nicht verändert, mit Chlorwasserstoffgas bildet es wieder künstlichen Camphor.

Von *Soubeiran* und *Capitaine*, sowie von *Deville*, sind in neuester Zeit diese, sowie einige weitere Verbindungen des Camphen mit Chlor, Brom und Iod untersucht worden, wornach, sowie nach *Dumas* Versuchen, das *Camphen* als aus $C_{20}\ H_{32}$ bestehend betrachtet werden mufs.

## *Oxidationsprodukte des Terpentinöls durch Salpetersäure.*

Beim Erwärmen von mäfsig concentrirter Salpetersäure mit Terpentinöl entsteht eine sehr heftige Einwirkung, es bildet sich eine harzartige Masse, die bei fortgesetzter Behandlung sich in der Säure völlig löst. Wird diese Auflösung mit Wasser vermischt, so trübt sie sich und es schlägt sich Harz nieder; wird die darüberstehende Flüssigkeit wieder abgedampft und mehrmals mit Wasser gefällt, so bleibt zuletzt ein harzfreies, scharf saures, intensiv bitteres Oxidationsprodukt des Oels, was in der Form von einer syrupartigen Flüssigkeit, sich selbst überlassen, zu einer kristallinischen Masse sich verdickt. Durch Abfiltriren und Waschen mit Wasser sind die Kristalle leicht zu reinigen, sie sind sehr glänzend, besitzen die Form vierseitiger Nadeln mit schiefer Endfläche, schmelzen schwierig und zersetzen sich ohne Sublimation in höherer Temperatur. *(Bromeis.)*

*Bromeis*, der diesen kristallinischen Körper zuerst beobachtete und untersuchte, nennt ihn *Terpentinsäure*. Aufser mit Silberoxid ist keine Verbindung derselben bekannt. Die Analyse führte zur Formel $C_{14}\ H_{10}\ O_8$, oder $C_{14}\ H_{18}\ O_7 + aq.$ Bemerkenswerth ist, dafs diese Säure Blei-, Kalk- und Silberauflösungen nicht fällt; sie bedarf einer genaueren Untersuchung.

Das Terpentinöl wird äufserlich, auch innerlich als Arzneimittel gebraucht, kommt als Ingredienz zu verschiedenen Zusammensetzungen, dient als Lösungsmittel von Fetten, Harzen u. s. w., zu Firnissen. — Der *reine* künstliche Camphor ist nicht officinell. Aber der *Liquor antarthriticus Pottii*, welcher durch Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Terpentinöl und Kochsalz, dem vorsichtig ½ Wasser zugesetzt wurde, erhalten wird, ist eine solche Verbindung im unreinen Zustande. — Eine Verbindung von *Terpentinöl* und *Thieröl* ist unter dem Namen *Chabertsöl* gebräuchlich. Man erhält es, indem 1 Theil Hirschhornöl mit 2 Theilen Terpentinöl vermischt und von dem Gemische nach 4 bis 6 Tagen ¾ überdestillirt werden. Ein farbloses, zuweilen rothes Oel von widerlichem Geruch und Geschmack. Wird gegen den Bandwurm gebraucht.

*Kienöl (Ol. Pini rubrum)* erhält man durch Destillation aus dem Rückstand beim Auspressen des gelben Harzes oder des hellen Theers. — Ein hellrothbraunes, dünnflüssiges Oel von starkem Terpentin- und zugleich brenzlichem Geruch. — Ist ein Gemische von Terpentinöl und brenzlichem Holzöl. — Wird äufserlich angewendet; dient auch zu Firnissen.

*Tannenzapfenöl*, auch *Krummholzöl* genannt *(Ol. templinum)*, durch Destillation aus den Tannenzapfen zu erhalten; soll auch durch Destillation aus den feinsten Zweiglein der *Zwergfichte (Pinus Pumilio Haenke)* erhalten werden. — Ein häufig bräunliches oder grünliches, im reinsten Zustande aber wasserhelles, sehr dünnflüssiges Oel von starkem balsamischen, sehr feinem Terpentin-Geruch, zugleich aromatisch citronen- und und pomeranzen-ähnlich riechend! Ist nach *Blanchet & Sell ganz so wie Terpentinöl zusammengesetzt.* — Wird wie Terpentinöl angewendet. Nicht selten erhält man dieses dafür.

***Wachholderöl.*** Aus den Beeren *(Ol. baccarum juniperi)* von *Juniperus communis L.* durch Destillation mit Wasser zu erhalten. Man soll aus den unreifen Beeren mehr (aus 8 Pfund Beeren 2 Unzen) Oel erhalten, als aus den reifen (aus ebensoviel nur ¼ Unze); *Blanchet & Sell.* Das erstere enthält ein flüchtigeres bei 155° siedendes und ein weniger flüchtiges, dessen Kochpunkt bei 205° liegt, aus welchem allein das Oel der reifen Beeren besteht. Das *flüchtigere* Oel ist farblos, riecht nach Wachholder und Fichtenreisern. Mit Salzwasser geschüttelt setzt sich eine kristallinische Substanz daraus ab, wahrscheinlich ein Hydrat des Oels. Das Oel hat ein spec. Gewicht von 0,839, löst sich in Alkohol von 0,85 nur wenig; mit absolutem Alkohol mischt es sich zu gleichen Theilen, scheidet sich aber bei Zusatz von mehr Alkohol. Mit wasserfreiem Aether mischt es sich in jedem Verhältnifs.

Das *weniger flüchtige* Oel kann nicht farblos erhalten werden; sein spec. Gew. ist = 0,878; löst sich wenig in Alkohol von 0,85, bedarf 8 Th. wasserfreien Alkohols zur Auflösung; mischt sich mit reinem Aether in jedem Verhältnifs. Kalium wird darin nicht verändert. Wird das mit dem Oel zugleich überdestillirte Wasser mit kaustischem Kali versetzt, so entsteht eine kristallinische Substanz, wahrscheinlich ein Hydrat. Auch durch Stehenlassen über Wasser bildet sich dieser Körper sehr leicht.

Das flüchtigere Oel wurde von *Blanchet* und *Sell* vollkommen gleich mit dem Terpentinöl zusammengesetzt gefunden. Auch fanden *Soubeiran* und *Capitaine* das spec. Gewicht des Dampfes beider gleich 0,85. Mit salzsaurem Gas giebt es nur eine flüssige Verbindung, deren Analyse 66,16 Kohlenstoff, 9,09 Wasserstoff, 24,60 Chlor gab, was zu der Formel $C_{15}\ H_{26}\ Cl_2$ führt. Das Radikal dieser Verbindung nennen sie *Juniperilen.*

Eine kleine Beimischung von Wachholderöl zum Branntwein bildet den *Genièvre* oder *Gin* der Engländer. Als harntreibendes Mittel wird es in der Medicin angewendet und ertheilt dem Harn einen Veilchengeruch. Eine

Verfälschung mit Terpentinöl läfst sich durch das geringere spec. Gewicht erkennen. Durch Destillation des frischen Holzes mit Wasser wird ein dem aus den Beeren erhaltenen ganz gleiches Oel (*Ol. ligni juniperi*) gewonnen.

Das *brenzliche Wachholderholzöl, Kaddigöl, Kadeöl* (*Ol. juniperi empyreumaticum*), wird durch trockene Destillation des harzigen Wachholderholzes und anderer Juniperusarten erhalten. — Ein dunkelbraunes, etwas dickflüssiges Oel, von wachholderähnlichem und zugleich brenzlichem Geruch. Ist ein Gemische von ätherischem und brenzlichem Oel. — Wird äufserlich angewendet gegen Rheumatismus, Hautausschläge, vorzüglich gegen Schafraude.

*Sevenbaum-* oder *Sadebaum-Oel* (*Ol. Sabinae*), von *Juniperus Sabina L.* aus den Beeren. Fast wasserhelles, dünnflüssiges Oel, von widrigem Geruch und bitterscharfem harzigem Geschmack. Es ist dem Terpentinöl analog zusammengesetzt (*Dumas*), röthet nicht Lackmus und verpufft rasch mit Iod. Sein spec. Gew. ist = 0,915. In der Medicin wird es als Diureticum angewandt. Keine andere Pflanze enthält eine so grofse Menge ätherischen Oeles.

*Elemiöl*, aus dem Harze von *Amyris elemifera* und *ceylanica* durch Destillation mit Wasser. Nach *Bonastre* enthält das Harz 12,5 Procent, *Stenhouse* erhielt nur $3^1/_2$ Procent Oel. Es ist farblos, von angenehmem, dem Harz ähnlichen Geruch und scharfem Geschmack. Es siedet bei 166° und sein spec. Gew. ist 0,852. Es brennt mit rufsender Flamme, ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in schwachem Weingeist, und mischbar mit wasserfreiem Alkohol und Aether. Kalium bleibt unverändert darin; durch Aetzkali wird das Oel verharzt. Iod erhitzt sich sehr heftig damit; durch salzsaures Gas wird es braun, ohne künstlichen Camphor zu bilden. Durch Salpetersäure wird es braungelb gefärbt; beim Erhitzen explodirt das Gemenge und es erzeugt sich eine harzartige Materie. Schwefelsäure färbt es in der Kälte schön roth, in der Wärme tritt Verkohlung ein. Die Analyse des Oels gab 87,93—87,72 Kohlenstoff und 11,69—11,73 Wasserstoff, was sehr gut mit dem Verhältnifs $C_5$ $H_8$ übereinstimmt; es ist dieses Oel folglich dem Terpentinöl analog zusammengesetzt. (*Stenhouse.*)

*Storaxöl*, aus *Storax liquida* durch Destillation mit Wasser. Zuerst von *Bonastre* beschrieben, später von *Simon* untersucht. Er destillirt 2 Th. Storax mit 1,5 Th. kristallisirtem kohlensaurem Natron und 15 Th. Wasser, giebt aber an, dafs man ohne Zusatz von Natron ebensoviel ätherisches Oel erhält, dessen Quantität sehr nach der Frische und Qualität des Storax wechselt, so dafs er von 1 ℔ desselben bisweilen $^1/_2$, oft nur $^1/_{10}$ Loth erhielt. Das Oel ist im frischdestillirten Zustande wasserhell, besitzt den Geruch des Storax, löst sich in Alkohol und Aether und bricht sehr stark die Lichtstrahlen. Nach mehreren Monaten verdickt es sich an der Luft zu einer gallertartigen Masse, die in Alkohol, Aether und Terpentinöl nicht mehr löslich und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. *Simon* nennt das flüchtige Oel *Styrol*, und es besteht nach mehreren Analysen von *Marchand* aus 92,46 Kohlenstoff und 7,54 Wasserstoff, wornach es in seiner Zusammensetzung mit dem Benzin übereinstimmt. Die durch Oxidation an der Luft entstandene zähe Masse nennt *Simon* Styroloxid. — Salpetersäure verharzt beim Erwärmen das Styrol. Wird das erhaltene, von anhängender Salpetersäure durch Waschen mit Wasser befreite Harz mit Wasser destillirt, so erhält man ein dem Zimmt ähnlich riechendes, sehr scharfes Oel, welches die Haut wie Senföl stark reizt und röthet. Beim Abkühlen kristallisirt es. Man erhält es durch nochmaliges Lösen in heifsem Weingeist in ausgezeichnet schönen Kristallen, welche rhombische Prismen sind, die durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten als Tafeln erscheinen. *Simon* nennt dieses Produkt, welches nur aus dem *Styrol*, nicht aber aus dem *Styroloxid* erhalten werden kann, *Nitrostyrol*. Es bildet sich zu gleicher Zeit Benzoesäure und Blausäure.

**Citronenöl** (*Ol. Citri*). Aus der Fruchtschale von *Citrus medica*

durch Pressen oder Zerreifsen der Oberhaut, indem die Früchte auf mit feinen Stacheln besetzten Brettchen gerollt werden, zu erhalten. Bisweilen wird es auch durch Destillation mit Wasser gereinigt. Zur Reinigung wird es wie Terpentinöl rectificirt. Wie es im Handel vorkommt, ist es meistens gelblich, häufig trübe. Rectificirt ist es wasserhell, dünnflüssig, von starkem angenehmem Citronengeruch und scharfem, gewürzhaftem Geschmack. Der erste Theil des Oeles destillirt bei 165° und hat ein spec. Gewicht von 0,848; die letzteren Theile sieden erst bei 175° und darüber und haben ein spec. Gew. von mehr als 0,85. Die Dichtigkeit des Dampfes eines Oeles von 0,84 spec. Gew. wurde = 4,87—4,81 gefunden (*Soubeiran* und *Capitaine*). Es enthält nach *Blanchet* und *Sell* 87,93 Kohlenstoff und 11,57 Wasserstoff, was genau dem Verhältnifs $C_{10} H_{16}$ entspricht. Gegen Reagentien verhält sich das Citronenöl dem Terpentinöl sehr ähnlich. Auf Lackmus reagirt es nicht sauer. Mit Salzsäure bildet es ebenfalls zwei Verbindungen, wovon die eine fest, die andere flüssig ist. Der künstliche Citronencamphor unterscheidet sich nur dadurch von dem Terpentincamphor, dafs er auf die gleiche Menge Kohlenstoff und Wasserstoff doppelt so viel Chlorwasserstoff enthält. Er schmilzt bei 45°, sublimirt bei 50°. Bei höherer Temperatur wird er partiell zerlegt. Ueber bis 180° erhitztes Kalkhydrat geleitet giebt er ein flüssiges, mit dem Citronenöl gleich zusammengesetztes Oel, welches von *Blanchet* und *Sell* *Citronyl*, von *Capitaine* und *Soubeiran* und *Dumas* *Citren* genannt wird. Sein spec. Gew. ist = 0,847; es siedet constant bei 165° und die Dampfdichte wurde = 4,73 gefunden. — Die flüssige, durch Abkühlen bis zu —10° von dem Camphor getrennte Verbindung ist mit diesem gleich zusammengesetzt (*Blanchet* und *Sell*) und giebt in Dampfform über Kalkhydrat geleitet ein flüchtiges, bei 168—175° siedendes Oel von 0,88 spec. Gew. — *Soubeiran* und *Capitaine* fanden die Dampfdichte = 5,08 und nennen es *Citrilen*, *Blanchet* und *Sell* *Citryl*. — Mit Iod verpufft das Citronenöl eben so rasch wie Terpentinöl. — Das im Handel vorkommende *Cedroöl* (*Ol de Cedro*), sowie das *Cedraöl* (*Ol de Cedrat*) unterscheiden sich beide nur durch einen weniger angenehmen Geruch von dem Citronenöl.

*Pomeranzenschalenöl* (*Ol. cort. Aurantiorum*). Aus den Fruchtschalen der Pomeranzen (*Citrus Aurantium*). Durch Auspressen und Destillation erhalten, wird es auch *Ol Portugallo* genannt. Dem Citronenöl ist es sehr ähnlich, besonders nur durch den Geruch verschieden. Es hat ein spec. Gew. von 0,835 und beginnt bei 180° zu sieden. Mit Chlorwasserstoffgas giebt es dem Citronenöl vollkommen analoge Produkte. Seine Zusammensetzung ist ebenfalls dieselbe. (*Soubeiran* und *Capitaine*.)

*Pomeranzenblüthenöl*, *Orange-* oder *Neroli-Oel* (*Ol. flor. Aurantiorum*, *Ol.* seu *Essentia Naphae* seu *Neroli*). Wird durch Destillation der frischen oder eingesalzenen Blüthen mit Wasser erhalten. Frisch destillirt ist es fast farblos, röthet sich jedoch sehr bald am Lichte. Das officinelle Pomeranzenblüthenwasser (*Aq. Naphae*) ist entweder das bei der Destillation des Oeles mit übergegangene Wasser, oder man bereitet es durch Lösung des Oeles in Wasser. Das Oel besteht nach *Soubeiran* aus einem in Wasser sehr löslichen, welches am angenehmsten riecht und in grofser Menge in dem destillirten Wasser enthalten ist, und aus einem zweiten, welches fast allein in dem Oele sich findet und in Wasser kaum löslich ist. Ersteres wird durch Schwefelsäure geröthet. Hierauf hat *Le Roy* eine Methode zur Unterscheidung der verschieden bereiteten, wässerigen Lösungen gegründet. Nach *Boullay* und *Plisson* kann durch Lösung des Neroliöles in möglichst wenig Alkohol von 90 p. c. ein Stearopten abgeschieden werden, welches bei 50° schmilzt, in Wasser unlöslich, nur in

absolutem, siedendem Alkohol etwas, in Aether aber leichtlöslich ist. Nach *Henry* und *Plisson's* Analyse soll dieser Körper 83,76 Kohlenstoff, 15,09 Wasserstoff und 1,15 Sauerstoff enthalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs dieser Sauerstoffgehalt nicht eigentlich zu der Zusammensetzung der Substanz gehöre. Salpetersäure färbt das Neroliöl gelb und braun und zerstört den Geruch; ebenso Vitriolöl. Nach *Döbereiner* bildet es in Berührung mit Platinschwarz und Luft eine Säure.

Unter dem Namen *Ol. Neroli bigara* erhält man das aus den Früchten von *Citrus bigara* bereitete Oel. *Huile des petites graines* ist aus den Blättern und unreifen Pomeranzen dargestellt und riecht weit weniger angenehm als das Pomeranzenblüthenöl, welches damit verfälscht werden soll, was überhaupt bei diesem kostspieligen Oele nicht selten ist.

*Copaivabalsamöl (Ol. Bals. Copaivae)*, wird aus Copaivabalsam (aus *Copaivera multijuga Mart.*) durch Destillation mit Wasser, welches 6—8mal mit dem Rückstande cohobirt werden mufs, um alles Oel zu gewinnen, erhalten. Auch soll man das Oel aus dem Balsam scheiden können, wenn man ihn mit gleichen Theilen Alkohol von 0,836 spec. Gew. stark schüttelt, dann mit Kalilauge mischt und stehen läfst, wo sich das Oel allmählig absondert (*Ader*). Ferner kann das Oel durch Destillation des Balsams für sich erhalten werden, wo es sich jedoch erst bei 260—275° verflüchtigt (*Durand*). Es ist wasserklar, riecht wie der Balsam. Frisch destillirt ist sein spec. Gew. = 0,91, durch den Einflufs der Luft steigt es auf 0,96. Von 90procentigem Alkohol bedarf es 4 Th. zur Lösung. Kalium oxidirt sich nicht darin (*Gerber*). *Blanchet* erhielt das Oel durch Destillation mit Wasser, wobei 1 Th. Oel und 32 Th. Wasser übergingen. Durch Chlorcalcium wurde es entwässert und dann für sich rectificirt; es hatte ein spec. Gew. von 0,878, kochte bei 245°, bedurfte 25—30 Th. Alkohols von 0,85 spec. Gew. und nur $2\frac{1}{2}$ Th. wasserfreien Alkohols zur Lösung. Mischt sich mit weingeistfreiem Aether in jedem Verhältnifs. Löst Iod ohne Verpuffung, indem es sich braunroth färbt. Gegen Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich dem Terpentinöl ähnlich. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es, wobei ein kristallinischer, anfangs gelber, dann blauer, zuletzt grüner Körper entsteht. Mit Salzsäure bildet es einen Camphor, der gleich zusammengesetzt mit dem Citronenölcamphor ist und wie dieser aus $C_{10}\,H_{18}\,Cl_2$ besteht (*Blanchet*). Das Radikal dieser Verbindung konnte nicht dargestellt werden, da es bei der zur Zersetzung des Camphors nöthigen Temperatur selbst zersetzt wird. Die flüssige Chlorwasserstoffverbindung bildet sich zwar auch hier, konnte aber nicht isolirt werden (*Soubeiran* und *Capitaine*). Wird der Camphor mit Schwefelblei destillirt, so erhält man ein knoblauchähnlich riechendes öliges Produkt. — In neuerer Zeit wird das Oel, sowohl das durch Destillation, wie das nach *Ader* durch Alkohol und Kalilauge aus dem Balsam erhaltene, in der Medicin angewandt.

*Pfefferöl.* Durch Destillation von Pfeffer (*Piper nigrum L.*) mit Wasser. Es ist farblos, sehr flüssig, von 3,864 spec. Gew. Der Siedepunkt ist constant bei 167,5°, hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Terpentinöl, und die Dampfdichte wurde von *Soubeiran* und *Capitaine* = 4,73 gefunden. Salzsaures Gas wird in grofser Menge davon absorbirt, ohne eine kristallinische Verbindung zu bilden. Dieses Produkt gab bei der Analyse 62,88 Kohlenstoff, 8,79 Wasserstoff, 28,32 Chlor, was aber zu keiner zulässigen theoretischen Formel führt.

*Cubebenöl.* Wird durch Destillation von Cubeben (die Frucht von *Piper Cubeba*) erhalten. Es ist farblos, schmeckt gewürzhaft, camphorartig, nicht bitter, riecht aromatisch und verdickt sich an der Luft, ohne an Geruch zu verlieren. Es ist klebrig, von 0,929 spec. Gew. Der Siedepunkt ist zwischen 250—260°; es ist für sich nicht unzersetzt destillirbar. Selbst über Chlorcalciumlauge aufbewahrt enthält es ein dadurch nicht zersetzbares Hydrat. Mit salzsaurem Gas giebt es einen kristallisirten Camphor, der geschmack- und geruchlos, in kaltem Wasser leicht löslich ist und bei 131° schmilzt. Seine Zusammensetzung ist 65,16 Kohlenstoff,

9,32 Wasserstoff, 25,52 Chlor, was der Formel $C_{15}$ $H_{26}$ $Cl_2$ entspricht. Hiernach betrachten *Soubeiran* und *Capitaine* das Oel selbst als aus $C_{15}$ $H_{24}$ bestehend.

## b) *Sauerstoffhaltige ätherische Oele.*

*Bittermandelöl* (*Ol. destill. Amygdal. amar.*). *Blausäurehaltiger Benzoylwasserstoff.* Aus den Fruchtkernen von *Amygdalus commun. var. amara L.* Man befreit die zerstofsenen bittern Mandeln durch Pressen, ohne Anwendung von Wärme, von dem gröfsten Theil des fetten Oels, rührt dann die Masse mit kaltem Wasser an und läfst sie 12—24 Stunden damit stehen. Hierauf setzt man mehr Wasser zu und destillirt, oder noch besser wird Wasserdampf so lange durch die mit kaltem Wasser digerirte Masse geleitet, bis die übergehende Flüssigkeit kein Oel mehr enthält. Hierdurch wird die Gefahr des Anbrennens und des Uebersteigens der Masse am sichersten vermieden. Das zuerst übergehende Wasser ist klar und enthält viel Oel gelöst, später geht das Wasser milchig über; sobald es wieder klar destillirt unterbricht man die Operation, da dann kein Oel mehr erhalten wird. Wird die zuerst erhaltene klare Flüssigkeit, nachdem man das daraus abgesetzte Oel getrennt hat, mit der trüben Flüssigkeit gemengt, so klärt sich diese, indem sich das in ihr suspendirte Oel löst. Daher mufs das klare Wasser nochmals rectificirt werden. Das zuerst übergehende enthält sämmtliches Oel, dessen Menge fast eben so grofs ist wie die zuerst erhaltene. Das Bittermandelöl ist gewöhnlich goldgelb, schwerer als Wasser, von starkem, angenehmem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack. Wegen seines Blausäuregehaltes ist es sehr giftig. Durch Wasser kann ihm die Blausäure nicht entzogen werden, wohl aber durch kaustisches Kali. Salpetersaures Silberoxid fällt nicht sogleich Cyansilber, sondern allmählig. Wird aber salpetersaures Silberoxid-Ammoniak zugesetzt und das Gemenge nachher durch Salpetersäure sauer gemacht, so schlägt sich der ganze Blausäuregehalt sogleich als Cyansilber nieder. (Siehe Benzoylwasserstoff und Bittermandelwasser, S. 671 u. 682.)

*Kirschlorbeeröl* (*Ol. Lauro-Cerasi*). Von *Prunus Laurocerasus L.* aus den frischen Blättern durch Destillation mit Wasser zu erhalten. Hellgelbes, mit der Zeit bräunlich, zuweilen schön purpurviolett werdendes Oel. Durch Wasser verschwindet diese Färbung bisweilen wieder und tritt wieder ein. Es ist von etwas dicklicher Consistenz, riecht wie Bittermandelöl und verhält sich überhaupt diesem ganz gleich.

*Pfirsichblätter-* und *Pfirsichkernöl* (*Ol. foliorum et nucleorum Persicorum*). Aus den jungen, im Juli gesammelten Zweigen und den Fruchtkernen von *Persica vulg. Mill.* (*Amygdalus Persica L.*). Den vorhergehenden sehr ähnlich. Ganz gleich, nur von etwas weniger angenehmem Geruch ist das Oel der *Ahlkirschenrinden* (*Ol. Corticis pruni padi*). Auch aus den Blättern dieses Baumes erhält man solches Oel, ebenso aus andern Gattungen von *Prunus* und *Amygdalus;* nach *Grafsmann* liefert es auch die Wurzel von *Pyrus* seu *Sorbus aucuparia* und nach *Gerber* die Rinde von *Rhamnus frangula.*

*Spiraeaöl*, s. S. 690.

*Zimmtöl* (*Ol. Cinnamomi*). Es giebt zweierlei: *Ceylanisches Zimmtöl* (*Ol. Cinnamomi ceylanici*), von *Persea* (*Laurus*) *Cinnamomum*, und *gemeines Zimmtöl* (*Ol. Cassiae cinnamomeae*), von *Persea* (*Laurus*) *Cassia.* Beide sind frisch hellgelb, bräunen sich jedoch bald an der Luft, schmekken angenehm, süfslich, sehr aromatisch, das gemeine etwas weniger fein; beide haben eine sehr stark lichtbrechende und

farbenzerstreuende Kraft, ein spec. Gewicht von 1,03—1,09. (Weitere Eigenschaften siehe Cinnamyl und Zimmtöl, S. 692 u. f.) *Mulder* hat in der neuesten Zeit eine sehr umfassende Untersuchung der Oele der verschiedenen Zimmtsorten, der Cassienrinde und der sogenannten Cassienblüthen geliefert, die, obwohl in ihren physikalischen Eigenschaften nicht ganz gleich, doch vollkommen dasselbe chemische Verhalten und identische Zusammensetzung zeigen. Er fand, dafs sie 81,93 Kohlenstoff, 7,23 Wasserstoff und 10,84 Sauerstoff enthalten, was sehr genau mit der Formel $C_{20}\ H_{22}\ O_2$ stimmt. Diefs ist jedoch nur die Zusammensetzung der ganz frischen Oele, denn an der Luft absorbiren sie sehr rasch Sauerstoff, es bildet sich Zimmtsäure, zwei Harze und Wasser. — Wird lange der Luft ausgesetztes Oel destillirt, so erhält man kein Oel mehr von obiger Zusammensetzung, sondern ein an Sauerstoff reicheres Produkt, in der Retorte bleibt Zimmtsäure und die beiden Harze mit der Kochsalzlösung gemischt zurück. *Mulder* nennt das eine Harz *Alphaharz*. Es ist schön rothbraun, durchsichtig, brüchig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 60°. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt, Salzsäure löst es nicht auf, von Salpetersäure wird es in der Wärme zersetzt, siedende Kalilauge löst es langsam auf, Ammoniak nicht. In Terpentinöl und Olivenöl ist es mit rother Farbe löslich. Es enthält 79,52 Kohlenstoff, 6,40 Wasserstoff, 14,08 Sauerstoff, was der Formel $C_{15}\ H_{15}\ O_2$ entspricht. Dieses Harz ist in kaltem Alkohol leicht löslich und bleibt daher in Auflösung, während das zweite, *Betaharz* genannt, in kaltem Alkohol fast unlöslich, sich niederschlägt. Diefs letztere ist in Aether und kochendem Alkohol leichtlöslich, hat ein geringeres spec. Gewicht als Wasser, schmilzt bei 145° zu einem rothbraunen Harze, dessen Pulver gelb ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt es schwarz, Wasser schlägt es aus dieser Lösung unverändert nieder. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme entfärbt und zersetzt. Aetzkali löst kaum eine Spur davon, Ammoniak nichts. Seine Lösung in kochendem Alkohol wird durch kochende alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt, beim Erkalten fällt bleifreies Harz heraus. Es ist also ein indifferentes Harz. Es enthält 84,76 Kohlenstoff, 6,08 Wasserstoff, 9,16 Sauerstoff, was der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O$ entspricht. Betrachtet man die Zusammensetzung der Zimmtsäure und der beiden ebenbeschriebenen Harze, so erklärt sich ihre Bildung aus dem Zimmtöle durch Aufnahme von Sauerstoff sehr einfach:

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Zimmtsäure | = | 18C + 14H + 3O |
| 1 At. Betaharz | = | 12C + 10H + 1O |
| 2 At. Alphaharz | = | 30C + 30H + 4O |
| 6 At. Wasser | = | 12H + 6O |
| | | 60C + 66H + 14O = |

3 At. Zimmtöl = 3(20C + 22H + 2O) + 8 At. Sauerstoff, die aus der Atmosphäre aufgenommen wurden.

Durch Einwirkung von *Salzsäuregas* auf Zimmt- und Cassienöl werden diese zersetzt; es bilden sich zwei Harze, deren eines in kaltem Alkohol fast unlöslich, das andere leicht löslich ist, ferner ein nicht näher untersuchtes, sehr flüchtiges Oel und Wasser. Das in Alkohol wenig lösliche Harz ist leichtlöslich in Aether, dunkelbraun, sehr brüchig, schmilzt bei 160°. Schwefelsäure löst es bei 50° mit dunkelrother Farbe; Salzsäure greift es nicht an; Salpetersäure zersetzt es. Kali und Ammoniak lösen es nicht auf, wohl aber Terpentinöl und Olivenöl. Es enthält 88,19 Kohlenstoff, 5,76 Wasserstoff und 6,05 Sauerstoff, was der Formel $C_{20}\ H_{16}\ O$ entspricht.

Das in Alkohol lösliche Harz schmilzt bei 85°, ist rothbraun, sehr brüchig, in kaltem Alkohol, Aether, Terpentinöl und Olivenöl löslich, unlöslich in Wasser, Kali, Ammoniak und Salzsäure. Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit violetter Farbe, heifse Salpetersäure zersetzt es. Es enthält 85,88 Kohlenstoff, 6,25 Wasserstoff, 7,87 Sauerstoff, was der Formel $C_{14}\ H_{12}\ O$ entspricht. Durch *concentrirte Schwe-*

*felsäure* erhält man aus dem Zimmtöle ebenfalls zwei Harze, deren eins in Alkohol löslich ist, bei 90° schmilzt, von kaltem Alkohol, Aether, Terpentin- und Olivenöl gelöst wird, ebenso von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und daraus durch Wasser farblos fällbar ist. Salpetersäure zersetzt es nur langsam beim Sieden. Salzsäure, Ammoniak und Kali lösen es nicht. Es enthält 85,56 Kohlenstoff, 7,20 Wasserstoff, 7,24 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{15}\,H_{15}\,O$ berechnet. Das zweite, durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstandene Harz ist selbst in siedendem Alkohol unlöslich, bildet ein orangefarbenes, noch nicht bei 300° schmelzendes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, Kali, Ammoniak und Salzsäure, leichtlöslich in Aether, Terpentinöl und Olivenöl. Salpetersäure zersetzt es beim Sieden ohne es zu lösen. Es enthält in 100 Th. 88,60 Kohlenstoff, 7,22 Wasserstoff und 4,18 Sauerstoff, was mit den nach der Formel $C_{30}\,H_{30}\,O$ berechneten Zahlen sehr gut übereinstimmt.

Hiernach erklärt sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zimmt- und Cassienöl sehr leicht, denn:

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. des in Alkohol löslichen Harzes | = | $30C + 30H + 2O$ |
| 1 At. des in Alkohol unlöslichen Harzes | = | $30C + 30H + O$ |
| 3 At. Zimmtöl minus 3 At. Wasser | = | $60C + 60H + 3O$ |

Es hat sonach die Schwefelsäure jedem Atome Oel 1 At. Wasser entzogen und $C_{20}\,H_{20}\,O$ ist in zwei Harze, welche sich nur durch ihren Sauerstoffgehalt unterscheiden, zerfallen. — Wenn in *concentrirte Salpetersäure* in der Kälte frisches Zimmtöl getropft wird, so bildet sich nach einigen Augenblicken eine kristallinische gelbe Masse. Durch Pressen derselben zwischen Fliefspapier wird sie von überschüssiger Säure und einem rothen öligen Körper befreit. Sie erscheint dann weifs und gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure 57,84 Kohlenstoff, 4,98 Wasserstoff, 6,96 Stickstoff, 30,22 Sauerstoff, was der Formel $C_{18}\,H_{18}\,N_2\,O_7$ entspricht. Diese Verbindung ist in wasserfreiem Alkohol und Aether löslich, durch Wasser und selbst an feuchter Luft zersetzt sie sich. Kali und Ammoniak scheiden ein orangegelbes Oel ab. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die durch Wasser milchig wird und Zimmtsäure abscheidet. Salzsäure löst die Verbindung. Wasser scheidet ein farbloses Oel ab, welches, mit Wasser destillirt und getrocknet, eine der Formel $C_{18}\,H_{16}\,O_2$ entsprechende Zusammensetzung hat. — Der von dem Papier eingesogene rothe Körper kann durch vollkommen wasserfreien Aether und Alkohol daraus ausgezogen werden, durch Wasser wird er aber sogleich zersetzt und ein nach der Formel $C_{15}\,H_{14}\,O_2$ zusammengesetztes Oel abgeschieden.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zimmtöl kann man sich nach diesen Angaben leicht Rechenschaft geben. Das Zimmtöl $C_{20}\,H_{22}\,O_2$ verliert $C_2\,H_4$ und verbindet sich mit $N_2\,O_5$ zu $C_{18}\,H_{18}\,N_2\,O_7$, eine Verbindung, deren rationelle Zusammensetzung sich wohl am besten durch die Formel $C_{18}\,H_{16}\,O_3 + N_2\,O_3 + H_2\,O$ ausdrücken läfst, da sich dann ihre Zersetzung durch Wasser, sowie die Bildung der Zimmtsäure in der schwefelsauren Lösung leicht erklärt. — Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Zimmtöl bildet sich ein flüchtiges, nicht näher untersuchtes Oel und ein gelbes Harz, welches mit dem durch Salzsäure erzeugten, in Alkohol unlöslichen, identisch ist. (*Mulder.*)

*Nelkenöl* (*Ol. Caryophyllorum*). Aus den noch unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus L.* Fast farbloses, mit der Zeit gelb und braun werdendes, etwas dickflüssiges Oel, riecht sehr durchdringend, schmeckt feurig gewürzhaft, reagirt sauer; spec. Gew. 1,055. Es ist eins der am wenigsten flüchtigen, ätherischen Oele und schwer überzudestilliren. Es löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure. Es erstarrt nicht bei —18 bis 20°. (Weitere Eigenschaften siehe Nelkensäure S. 936 u. f.)

*Sassafrasöl (Ol. Sassafras).* Von *Persea* oder *Laurus Sassafras.* Frisch farbloses, mit der Zeit gelb und bräunlich werdendes Oel, von angenehm fenchelartigem Geruch und scharfem gewürzhaftem Geschmack. Spec. Gew. = 1,08—1,09. Nach *Bonastre* soll es durch Wasser in zwei Oele geschieden werden, von denen das eine leichter, das andere schwerer als Wasser ist. Oft ist jedoch das erstere nur Terpentinöl, mit dem es sehr häufig verfälscht vorkommt. Von Salpetersäure wird es scharlachroth, in der Wärme bildet sich Kleesäure. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es heftiger als die meisten andern flüchtigen Oele. Mit Alkalien verbindet es sich nicht. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es. Durch Chlor wird es dicklich, weifs und undurchsichtig. Beim Aufbewahren setzt es viel Stearopten ab, welches schön kristallisirt, wie das flüssige Oel schmeckt, bei der Wärme der Hand schmilzt und sich unzersetzt verflüchtigt. In Wasser ist es unbedeutend löslich, aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch Wasser nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es. Concentrirte Salpetersäure bildet damit eine rothe, ölige Flüssigkeit, aus der sich ein braunes Harz absetzt. Von Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und Kalilauge wird es selbst in der Wärme nicht gelöst. Es riecht wie das Oel und wird durch längere Berührung mit der Luft wieder flüssig, wornach es selbst bei —4° nicht erstarrt.

*Lorbeeröl (Ol. laurinum aethereum).* Aus den Lorbeern (von *Laurus nobilis*) durch Destillation mit Wasser zu erhalten. Schmutzigweifses, dickflüssiges Oel von starkem Geruch und bitterm Geschmack. Es erstarrt schon über 0°. Es hat ein spec. Gew. = 0,914. Durch Rectification erhält man daraus ein leichtflüchtiges Oel von 0,857 spec. Gew. und ein schwerflüchtiges von 0,885 spec. Gew.; in der Retorte bleibt eine zähe braune Masse zurück. Beide enthalten 81,7—81,6 Kohlenstoff, 11,6—11,7 Wasserstoff und 6,7—6,6 Sauerstoff. Ein frisch mit Wasser destillirtes, sowie ein über Kali rectificirtes gaben bei der Analyse 83,1—83,7 Kohlenstoff, 11,2—11,6 Wasserstoff, 5,7—4,7 Sauerstoff. *Brandes* stellt hiernach für das flüchtige Lorbeeröl die Formel $C_{30}\, H_{32}\, O$ auf, die mit der des Camphoröls identisch ist. Der harzige Rückstand der Destillation enthält nur 73 p. c. Kohlenstoff.

*Laurin* wird erhalten durch Ausziehen der Lorbeern mit heifsem Alkohol, den man dann zum gröfsten Theil abdestillirt, und beim Erkalten kristallisirt das Laurin aus der übrigbleibenden Flüssigkeit in Octaedern mit rhombischer Basis mit Winkeln von 120° und 60°. Es schmeckt scharf und bitter, riecht wie Lorbeeröl, ist in Wasser und kaltem Alkohol sehr wenig, in kochendem Alkohol und in Aether leichtlöslich und schiefst daraus in spröden, zwischen den Zähnen knirschenden, harten Nadeln an. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. In höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst gelb, dann roth. In kalter Salpetersäure wird es flüssig und schwimmt wie ein Oel obenauf.

*Culilabanöl,* von *Laurus Culilaban.* Es ist farblos, riecht wie Cajeput- und Nelkenöl und ist schwerer als Wasser. Mit Salpetersäure erhitzt giebt es eine carmoisinrothe Flüssigkeit, aus der durch Wasser ein ziegelrothes Harz gefällt wird. (*Schlofs.*)

*Oel aus Guiana.* Von einem zu *Ocotea, Litsea* oder *Percea* gehörenden Baume, aus dessen Rinde es bei Verletzung ausfliefst. Leichter als Wasser, farblos, von terpentinartigem Geruch, warmem, stechendem Geschmack, bei 24° verdampfend. Es verbrennt mit dickem Rauch, mischt sich nicht mit Schwefelsäure; wird weder von Wasser noch Säuren oder Alkalien, leicht aber von Alkohol und Aether gelöst. Es löst leicht Camphor und Harze.

*Pichurimöl* und *-Camphor,* wird nach *Bonastre* durch Destillation von Pichurimbohnen (*Laurus Pichurim*) mit Wasser erhalten. Setzt man dem Wasser Schwefelsäure zu, so geht nur das Oel über. Dieses ist leichter als Wasser, blafsgelb, dem Lorbeer- und Sassafrasöle ähnlich riechend

und leichtlöslich in Weingeist. Das Camphor haltende ist schmutzigweifs, riecht schwächer, schmeckt scharf und bitter, gesteht schon bei mittlerer Temperatur und bräunt sich an der Luft. Der daraus geschiedene Camphor ist weifs, kristallinisch, glänzend, fast geruchlos, schwach aromatisch schmeckend, flüchtig, nicht in kaltem, leicht in heifsem Alkohol und Aether löslich.

*Safranöl.* Aus dem Stigma von *Crocus sativus* durch Destillation mit Wasser. Es ist gelb, leichtflüssig, sinkt in Wasser unter, riecht wie Safran, schmeckt scharf und bitter. Mit der Zeit verwandelt es sich in eine weifse kristallinische, auf dem Wasser schwimmende Materie, von der sich stets schon bei der Destillation eine geringe Menge bildet.

*Bergamottöl* (*Ol.* seu *Essentia Bergamottae*). Wird erhalten durch Zerreifsen der Oberhaut der Früchte der Bergamotten (*Citrus Limetta Bergamium* seu *Citrus Bergamia Risso*) und Auspressen. Es ist, wie es im Handel vorkommt, ein blafsgelbes, zum Theil grünlich- oder bräunlichgelbes, sehr dünnflüssiges Oel von angenehmem, Citronen und Pomeranzen nicht unähnlichen Geruch. Sein spec. Gew. ist = 0,873—0,885. In der beim Lagern des Oels sich abscheidenden Flüssigkeit, welche sowie das rohe Oel sauer reagirt, fand *Ohme* Essigsäure. Auch Benzoesäure soll bisweilen darin enthalten seyn. Es setzt sich mit der Zeit aus dem Oele Stearopten (Bergamottencamphor, *Ohme's* Bergaptén) ab. Durch Lösen in siedendem Alkohol, nachdem er durch Aether von anhängendem Oele befreit ist, erhält man diesen Körper beim Erkalten in feinen Nadeln kristallisirt, bei 206° schmelzbar und kristallinisch erstarrend. Er ist farblos und geruchlos, löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und Aetzkali. Von Schwefelsäure wird er rosenroth gefärbt. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Erwärmen bildet sich keine Kleesäure, wiewohl er zersetzt wird. Salzsaures und Ammoniakgas verbinden sich nicht damit. Die spirituöse Lösung wird durch in Alkohol gelöstem Bleizucker nicht gefällt. (*Mulder.*) Uebereinstimmende Analysen von *Mulder* und *Ohme* führen zu der empirischen Formel $C_3\,H_2\,O$.

*Soubeiran* und *Capitaine* analysirten Bergamottöl, welches für sich destillirt worden war. Die ersteren Theile des Destillates enthielten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in einem Verhältnifs, wornach man das Oel als ein Hydrat des Camphen's betrachten kann, wie diefs *Ohme* nach seinen Analysen von Oel, welches mit Wasser destillirt worden war, annehmen zu müssen glaubt. Er giebt dafür die Formel $3(C_{10}H_{16}) + 2H_2O$. In den letzten Portionen des für sich destillirten Oels wurde aber ein grofser Ueberschufs an Sauerstoff gefunden. Deshalb glauben *Soubeiran* und *Capitaine*, dafs das Bergamottöl ein oder zwei Oele aus der Klasse der Camphene enthalte, aufserdem ein Hydrat und ein sauerstoffhaltiges, durch den Einflufs der Luft gebildetes Oel. Es mufs daher das Bergamottöl zu den sauerstoffhaltigen Oelen gezählt werden. — Sie brachten wasserfreie Phosphorsäure mit dem Oele in Berührung, dem dadurch alles Wasser entzogen wurde, und das über der sauren Flüssigkeit schwimmende Oel hatte die procentische Zusammensetzung des Camphen's. Mit der Phosphorsäure hatte sich ein anderer Theil des Oels zu einer den Aethersäuren analogen Verbindung (*acide phospho-bergamique*) vereinigt. Mit salzsaurem Gas konnten sie nur eine flüssige Verbindung darstellen, die aber wahrscheinlich nicht rein erhalten wurde. Sie fanden 27,81 Chlor. *Ohme* fand nur 7,69 Chlor in der Verbindung, die er mit Wasser destillirt hatte, wodurch wohl ein grofser Theil zersetzt worden war. — Das Bergamottöl dient vorzüglich zu Parfümerie, Pommade u. s. w. — Unter dem Namen *Ol. Portugallo* kommt eine geringere Sorte im Handel vor, auch heifst das folgende Oel so. — Hierher gehört noch das *Limettenöl* (*Ol. Limettae*), ein ähnliches Oel, von etwas abweichendem, aber fein aromatischem Geruch und brennend bitterscharfem camphorartigen Geschmack; spec. Gewicht 0,931; röthet stark Lackmus.

*Rosenöl* (*Ol. Rosarum*). Von *Rosa centifolia, moschata, sempervirens* u. a. Gelbes, dickflüssiges Oel, bei niedrigeren Wärmegraden erstarrend zu einer aus glänzenden, fast farblosen, durchsichtigen Blättchen bestehenden, butterartigen Masse, die erst bei 28—30° wieder vollständig flüssig wird. Es riecht in sehr vertheiltem Zustande angenehm und sehr eigenthümlich, in Masse Kopfweh erregend, schmeckt milde, gewürzhaft; röthet das Lackmus nicht. Iod wirkt nur langsam darauf ein, indem es einen Theil verharzt. Spec. Gew. = 0,832. 1000 Th. Alkohol von 0,806 spec. Gew. nehmen bei 14° nur 7½ Th. und bei 22° nicht mehr als 33 Th. des Oeles auf. 1 Th. Oel bedarf 8000 Th. Wasser zu seiner Lösung. Es besteht aus Stearopten und einem flüssigen nicht näher gekannten Oele. Diefs Gemenge wurde von *de Saussure, Göbel, Blanchet* und *Sell* analysirt mit sehr verschiedenen Resultaten, was wohl von der ungleichen relativen Menge des flüssigen und des festen Bestandtheils herrührt.

| | *De S.* | | *G.* | | *Bl.* u. *Sell.* |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 82,05 | — | 69,66 | — | 75,11 |
| Wasserstoff | 13,12 | — | 16,06 | — | 12,13 |
| Sauerstoff | 3,92 | — | 14,28 | — | 12,76 |

Das Stearopten wird rein erhalten, indem man das flüssige Oel mit Weingeist auszieht, das ungelöste in Aether löst und daraus durch Alkohol fällt. Es bildet kristallinische, erst bei 35° schmelzende, bis 25° butterartig weich bleibende Blättchen von Wachsconsistenz, welche bei 280—300° sieden, in Alkohol sehr schwer löslich, in Aether und flüchtigen Oelen sehr leicht löslich sind. Von Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe gelöst. Salz- und Salpetersäure wirken nur wenig darauf. Concentrirte Essigsäure löst es auf, auch Kali, nicht aber Ammoniak. *De Saussure* und *Blanchet & Sell* fanden es bestehend aus 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff, was dem Verhältnifs $C H_2$ entspricht.

Das Rosenöl wird häufig mit Rosenholzöl, gelbem Santelöl, Nardenöl, fettem Oel und Wallrath verfälscht. Selbst in Ostindien wird es zum Theil mit fettem Oel vermischt erhalten, indem die Saamen einer Digitalisart, Sisama, wiederholt mit frischen Rosenblättern geschichtet und dann ausgeprefst werden. Man läfst ablagern und nimmt die obere Schicht als brauchbar ab. Soll es jedoch rein erhalten werden, so wird diese Lösung in fettem Oele mit wenig Wasser destillirt, mit dem das Rosenöl zugleich übergeht. Das beste kommt aus der Türkei.

*Rosenholzöl* (*Ol. ligni Rhodii*), von *Convolvolus scoparius*. Blafsgelbes, dünnflüssiges Oel, mit der Zeit roth werdend, rosenähnlich riechend, bitter und gewürzhaft schmeckend. Es wird zur Verfälschung des Rosenöls benutzt, welches aber dadurch seine butterartige Beschaffenheit verliert.

*Rosengeraniumöl* (*Ol. Geranii rosei*). Von *Pelargonium Radula, varietas roseum*. Ein aus kristallinischen Nadeln bestehendes, weifsliches, erst bei 20° schmelzendes Oel, welches rosenähnlich riecht, aber zugleich nach *Geranium robertianum*. Es hat einen milden Geschmack und wird zur Verfälschung des Rosenöls benutzt.

*Cajeputöl* (*Ol. Cajeputi*). Von *Melaleuca Leucadendron L.* und *Melaleuca Cajeputi Roxb. Cajeput* bedeutet in der Landessprache der Moluckenbewohner: der weifse Baum. Das Oel ist gewöhnlich blafsgrün gefärbt, was eine Eigenthümlichkeit dieses Oeles ist, oft aber auch noch überdies von einem Kupfergehalt herrührt, den es erhält durch Aufbewahrung und Versendung in kupfernen Gefäfsen. Es ist sehr dünnflüssig; in Masse besitzt es einen unangenehmen, bei grofser Vertheilung einen sehr angenehmen, dem Camphor- und Ros-

marinöl nicht unähnlichen Geruch und gleichen Geschmack, es hinterläfst wie Pfeffermünzöl eine anhaltende Kühle im Munde; es reagirt nicht sauer. Spec. Gewicht = 0,978. Durch Destillation wird es in zwei Oele getrennt, die zuerst übergehenden $\frac{7}{8}$ sind ungefärbt, von 0,897 spec. Gew., dann geht ein grünes Oel von 0,92 spec. Gew. über (*Leverköhn*). *Blanchet* und *Sell* beschreiben ein ganz unverfälschtes Oel von 0,927 spec. Gew., welches bei 175° kochte, ein farbloses Destillat von 0,919 spec. Gew. und 173° Siedepunkt lieferte und ein wenig Harz hinterliefs, welches ohne Asche zu hinterlassen verbrannte. In dem rectificirten Oele löste sich Iod ohne Verpuffung. Kalium oxidirte sich darin, ohne das Oel zu färben. Schwefelsäure bräunt es schwach in der Kälte, Salpetersäure bewirkt keine Veränderung. Sie fanden es bestehend aus 77,90 — 78,11 Kohlenstoff, 11,57 — 11,38 Wasserstoff, 10,53 — 10,51 Sauerstoff, was der Formel $C_{10}\ H_{18}\ O$ entspricht. — Den sehr gewöhnlichen Kupfergehalt in dem Oele entdeckt man leicht, wenn man es mit salzsäurehaltigem Wasser schüttelt und dieses nachher mit Blutlaugensalzlösung vermischt, wo dann die Salzlösung durch Cyaneisenkupfer rothgefärbt erscheint. Auch durch einen in die saure Flüssigkeit gestellten blanken Eisenstab wird der Kupfergehalt leicht aufgefunden. — Die Aechtheit ergiebt sich aus den angegebenen Eigenschaften; besonders ist auch die Kühle, welche es im Munde hinterläfst, ein Kennzeichen der Aechtheit. Ein mit Camphor und andern ätherischen Oelen künstlich verfertigtes soll sich auch zu erkennen geben, wenn man etwas auf Zucker tröpfelt und in Wasser wirft, wo sich der Camphor ausscheidet. Diese Probe ist nach *Guibourt* täuschend. — Die Blätter von *Eucalyptus resinifera*, sowie anderen Eucalyptus-Arten, liefern ebenfalls viel, dem Cajeputöl sehr ähnliches ätherisches Oel.

*Muskatnufsöl* (*Ol. Nucistae aethereum*). Wird durch Destillation mit Wasser aus den Muskatnüssen von *Myristica moschata* erhalten. Blafsgelbes, dünnflüssiges, aromatisches Oel von 0,92 spec. Gew. Es besteht aus einem leichten flüssigen und einem kristallinischen, in Wasser zu Boden sinkenden, unter 100° schmelzenden Körper, der von *John Myristicin* genannt worden ist. *Mulder* hat diesen kristallinischen Körper genauer untersucht und ihn bestehend gefunden aus 63,28 Kohlenstoff, 10,51 Wasserstoff, 26,13 Sauerstoff. Nach seinen Versuchen enthielt die Verbindung mit Salzsäure $\frac{1}{32}$ mehr Wasserstoff, als das Stearopten; er berechnet hiernach und nach der Bestimmung des Chlorgehaltes das Atomgewicht des Stearoptens zu 1922,6 und stellt dafür die Formel $C_{16}\ H_{32}\ O_5$ auf.

*Muskatblüthenöl* (*Ol. Macis*). Aus der die Muskatnufs umgebenden netzförmigen Haut, Macis, durch Destillation mit Wasser. Ist mit dem vorhergehenden wohl identisch. Beide Oele bilden mit Alkalien seifenähnliche Verbindungen.

*Cardamomenöl* (*Ol. Cardamomi*). Von *Amomum repens L.*, dessen Früchte 4 Proc. des flüchtigen Oels nach *Trommsdorff* enthalten. Es ist farblos oder blafsgelb, riecht gewürzhaft, camphorartig und hat einen brennenden Geschmack. Sein spec. Gew. ist 0,945. Von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, sowie von concentrirter Essigsäure wird es gelöst, ebenso von Kalilauge. Mit Iod detonirt es nicht. Mit rauchender Salpetersäure bildet es unter heftigem Schäumen ein gelbes Harz, bisweilen entzündet es sich selbst damit.

*Galgantöl*. Nach *Neumann* und *Buchholz* in der Galgantwurzel (*Alpinia Galanga*) enthalten. Gelblichweifs, von aromatisch camphorartigem Geschmack und dem Cajeputöle ähnlichen Geruch. Es ist leichter als Wasser, nicht sehr flüchtig, verdickt sich an der Luft und verliert den Geruch. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nur unvollkommen in alkalischen Laugen.

*Tonkastearopten*, aus den Bohnen von *Dipterix odorata Willd.* Von *Boullay* und *Boutron-Charlard* dargestellt. Die Bohnen werden mit

Aether ausgezogen; die Lösung enthält das Stearopten und fettes Oel. Nach dem Verdampfen des Aethers wird die rückständige Masse mit Alkohol behandelt, der das fette Oel zurückläfst und aus dem bei freiwilligem Verdampfen das Stearopten kristallisirt. Es ist von reizendem, wärmendem Geschmack und aromatischem Geruch, schwerer als Wasser. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, bedarf nach *Buchner* 400 Th. Wasser von 15° und 45 Th. kochendes. In Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es leicht löslich. Diese Lösungen reagiren nicht auf Lackmus.

*Zittwerwurzelöl.* In der Wurzel von *Curcuma zedoaria Roxb.* enthalten. Trübe, weifslichgelb, dickflüssig, von camphorähnlichem Geruch und Geschmack, löst sich in Alkohol und Aether. Nach *Neumann* besteht es aus zwei Oelen, wovon das eine schwerer, das andere leichter als Wasser ist; nach *Geoffroy* enthält es eine camphorartige Substanz.

*Calmusöl* (*Ol. Calami*). Von *Acorus Calamus L.* Gelbes oder bräunliches Oel von durchdringend aromatischem Geruch und gewürzhaft bitterm Geschmack; röthet nicht Lackmus, löst Iod ohne Erwärmung; sein spec. Gew. ist = 0,962.

*Anisöl* (*Ol. Anisi*). Aus den Früchten von *Pimpinella Anisum L.* Es ist farblos oder gelblich, von gewürzhaftem, mildem, süfslichem Geschmack, gesteht schon bei 10°, wird aber erst bei 17° wieder flüssig. Es besteht aus einem bei gewöhnlicher Temperatur festen und einem flüssigen Oele; das Verhältnifs von Stearopten und flüssigem Eläopten variirt häufig. *Blanchet* und *Sell's* Analyse gab 81,35 Kohlenstoff, 8,55 Wasserstoff, 10,10 Sauerstoff. Es läfst sich in allen Verhältnissen mit Alkohol von 0,80 mischen. Sein spec. Gew. ist = 0,985.

Das Stearopten wird erhalten durch Auspressen zwischen Löschpapier bei 0°. Es ist eine weifse, kristallinische, bei 20° schmelzende Masse, welche bei 220° kocht. Bei 10° ist es in 4 Th. Alkohol von 0,80 löslich, während es bei 15° schon von $^{6}/_{10}$ seines Gewichts Alkohol gelöst wird. Kristallisirt verändert es sich nicht an der Luft, im geschmolzenen Zustande verharzt es und kristallisirt dann nicht mehr. Nach *Cahours* besteht es aus $C_{22}\,H_{26}\,O_2$. Das spec. Gew. des Dampfes ist = 5,68. Mit Chlor liefert es eine flüssige Verbindung, welche $C_{22}\,H_{20}\,Cl_6\,O_2$ enthält. Brom bildet damit eine analog zusammengesetzte kristallinische Substanz. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht eine Säure, deren Silbersalz die Formel $C_{16}\,H_{12}\,O_5 + AgO$ besitzt. Durch concentrirte Salpetersäure wird Nitroanisinsäure erzeugt; die Formel des Silbersalzes dieser Säure ist $C_{16}\,H_{10}\,(N_2\,O_4)\,O_5 + AgO$. Bei Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat entsteht eine noch nicht näher untersuchte Säure. Schwefelsäure bildet damit einen festen Körper. Mit rauchender Schwefelsäure verbindet sich ein Theil des Anisölstearoptens zu einer eigenthümlichen Säure, die mit Baryt ein lösliches Salz giebt. (*Cahours.*) — Iod löst sich in dem Anisöl ohne Verpuffung, die Verbindung wird schnell harzartig, spröde. Mit salzsaurem Gas bildet es keinen festen Camphor.

*Sternanisöl* (*Ol. Anisi stellati; Ol. Badiani*). Von Sternanis (den Früchten von *Illicium anisatum*) zu erhalten. Blafsgelbes, dem Anisöl in Geruch und Geschmack ähnliches Oel. Es ist aber dünnflüssiger und bei +2° noch flüssig. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Nach *Cahours* ist das Stearopten des Sternanisöles gleich zusammengesetzt mit dem des Anisöles.

*Dillöl* (*Ol. Anethi*). Aus Dill (*Anethum* seu *Apium graveolens*). Blafsgelb, riecht sehr durchdringend nach Dill, schmeckt süfslich, brennend. Sein spec. Gew. ist 0,881. Es ist leicht in Aether und Alkohol und nur in 1500 Th. Wasser löslich.

*Fenchelöl* (*Ol. Foeniculi*). Aus dem Saamen von *Anethum foeniculum*. Farblos oder gelblich, schmeckt angenehm süfslich, hat ein spec. Gew. = 0,997. Unter 10° gesteht es zu einer festen Masse, aus der durch Auspressen das Stearopten erhalten wird; dieses stimmt nach *Blanchet* und *Sell* sowohl in seiner Zusammensetzung, als seiner Schmelzbarkeit und seinem Kochpunkt vollkommen überein mit dem Stearopten des Anisöls. Dasselbe giebt *Cahours* an von dem festen Theile des *huile de fenouil amer*, dessen flüssiger Bestandtheil dem Terpentinöl analog zusammengesetzt ist und mit Stickoxid eine nach der Formel $C_{14}$ $H_{24}$ $N_4$ $O_4$ constituirte Verbindung bildet.

Der feste Theil des Fenchelöls ist in Wasser weit weniger löslich, als der flüssige, welcher letztere besonders zu Anfang der Destillation des Fenchelsaamens mit Wasser übergeht und von dem *Blanchet* und *Sell* allein die Verschiedenheit des Anis- und Fenchelöls herrührend betrachten. Bei einer Analyse des rohen Oeles fanden sie 77,19 Kohlenstoff, 8,49 Wasserstoff, 14,32 Sauerstoff; *Göbel* 75,4 Kohlenstoff, 10,0 Wasserstoff, 14,6 Sauerstoff. Das Fenchelöl verliert mit der Zeit die Fähigkeit in der Kälte zu gestehen und löst Iod ohne Verpuffung auf wie Anisöl.

*Wasserfenchelöl* (*Ol. Phellandrii aquatici*). Nach *Frickhinger* wird durch Destillation der Saamen dieser Pflanze mit Aetzkali und Wasser ein ammoniakhaltiges, ätherisches Oel von bräunlichgelber Farbe und stark aromatischem Geruch und Geschmack erhalten. Versuche über seine Wirkung auf den thierischen Organismus scheinen für seine narkotischen Eigenschaften zu sprechen.

*Petersilienöl* (*Ol. Petroselini*). Von *Apium petroselinum L.* Blafsgelb, stark nach Petersilien riechend. Aus zwei durch Schütteln mit wenig Wasser trennbaren Oelen bestehend. Der flüssige Theil schwimmt auf dem Wasser, der kristallinische sinkt zu Boden. Aus dem Petersilienwasser, einer gesättigten Lösung des Oeles in Wasser, kristallisirt nach längerem Stehen der Petersiliencamphor in langen Prismen sehr leicht. Er riecht wie das flüssige Oel, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 30° und bleibt dann bei Ausschlufs von Wasser selbst unter dem Gefrierpunkt flüssig. Nach *Löwig* und *Weidmann* zerfällt das Oel bei der Destillation für sich in ein flüssiges übergehendes Oel und in einen in der Retorte zurückbleibenden festen Körper. Durch mehrfache, fraktionirte Destillation erhält man aus dem flüssigen Theile ein bei 160° siedendes, dem Terpentinöl analog zusammengesetztes Oel. Der in der Retorte zurückgebliebene Theil wurde in Alkohol gelöst, durch Wasser der feste Antheil gefällt, während der flüssige obenaufschwamm. Die Zusammensetzung des festen Körpers geben sie zu $C_{12}$ $H_{16}$ $O_5$, was jedoch der Bestätigung bedarf.

*Kümmelöl* (*Ol. Carvi*). Von *Carum Carvi L.* Blafsgelbes, bald bräunlich werdendes Oel, sehr dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und gewürzhaftem Geschmack, röthet stark Lackmus, löst Iod ohne Erhitzung. Absorbirt unter Wärmeentwickelung Salzsäure, verliert jedoch den Säuregehalt durch Kochen mit Wasser. Spec. Gew. = 0,938. Es kocht bei 205°. Durch fraktionirte Destillation läfst sich ein schon bei 193° und ein erst bei 228° destillirendes Oel scheiden. In ersterem fand *Völkel* 86,09 Kohlenstoff, 11,09 Wasserstoff, 2,82 Sauerstoff; in letzterem 78,60 Kohlenstoff, 9,21 Wasserstoff und 12,19 Sauerstoff. Er glaubt jedoch die Oele nicht vollkommen ge-

trennt zu haben, und hält es für wahrscheinlich, dafs das flüchtigere im reinen Zustande sauerstofffrei sey (siehe Anhang zu Cuminsäure S. 936).

*Römisch-Kümmelöl* (*Ol. Cumini*). Von *Cuminum Cyminum L.* Blafsgelbes Oel von starkem Geruch und scharfem Geschmack (siehe Cuminsäure S. 936).

*Corianderöl.* Farblos, dünnflüssig, gewürzhaft riechend und schmekkend, von 0,759 spec. Gew.; löslich in Alkohol und Aether. Durch Salpetersäure wird es in eine grüne harzige Masse verwandelt. Von Schwefelsäure wird es mit gelber, bald braunroth werdender Farbe gelöst. Mit Iod fulminirt es.

*Pimpinellwurzelöl.* Von *Pimpinella saxifraga.* Goldgelb, dünnflüssig, unangenehm petersilienartig riechend, bitter und kratzend schmeckend, leichter als Wasser, sehr flüchtig. Mit Salpetersäure färbt es sich roth und giebt eine braune Harzmasse. (*Bley.*) — Das Oel von *Pimpinella magna* ist zähe, hellblau, mit der Zeit grün werdend, schmeckt bitter und krazzend, riecht wie die Wurzel. Mit rauchender Salpetersäure bildet es unter Verlust seines Geruches ein braunes, mit Schwefelsäure ein ähnliches, aber den Geruch des Oels noch besitzendes Harz. (*Bley.*)

*Pfeffermünzöl* (*Ol. Menthae piperitae*). Von *Mentha piperita L.* Kommt jetzt häufig sehr schön aus Amerika. Fast wasserhelles oder gelbliches, bisweilen grünliches, mit der Zeit dunkler werdendes, sehr dünnflüssiges Oel von durchdringendem Geruch und brennend gewürzhaftem, hintennach angenehm kühlendem Geschmack. An den Augen bewirkt sein Dunst eine Empfindung von Kühle. Es röthet nicht Lackmus, fulminirt nicht mit Iod, löst dieses aber schnell auf; sein spec. Gew. ist 0,902 — 0,91. Es setzt beim Erkälten oder nach der Destillation über kohlensaures Kali zum Theil nur schwierig oder gar nicht Stearopten ab. Nach *Giese* soll diese Ausscheidung nur bei dem Oele stattfinden, welches aus Kraut erhalten wird, das man in der Blüthezeit gesammelt und getrocknet hat. Aus dem amerikanischen erhält man immer Stearopten in langen vierseitigen Prismen kristallisirt und von demselben Geruche wie das Oel. Nach *Blanchet* und *Sell* enthält das Oel 79,63 Kohlenstoff, 11,25 Wasserstoff, 9,12 Sauerstoff. *Kane* befreite durch fraktionirte Destillation das Oel soviel als möglich von Stearopten, er untersuchte ein rectificirtes Oel, welches ein spec. Gew. von 0,899 hatte, zwischen 188 und 193° destillirte und 77,8 Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff und 10,2 Sauerstoff enthielt.

Das Stearopten schmilzt bei 27° und kocht bei 208°. Es ist in Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Aether löslich und wird durch Wasser aus diesen Lösungen pulverförmig gefällt. Salpetersäure färbt es roth und Kalilauge löst es auf. *Dumas* und *Blanchet & Sell* fanden es bestehend aus 77,27 Kohlenstoff, 12,96 Wasserstoff, 9,77 Sauerstoff, was der Formel $C_{10}\,H_{20}\,O$ entspricht.

In neuester Zeit hat *Walter* eine Untersuchung dieses kristallinischen Theiles des amerikanischen Pfeffermünzöls geliefert. Er giebt den Schmelzpunkt zu 34°, den Siedepunkt zu 213° an. Brom wirkt heftig darauf ein, es entwickelt sich Bromwasserstoff und eine schön rothgefärbte Verbindung wird gebildet. Die Einwirkung von Iod ist gering. Auch er fand dieselbe procentische Zusammensetzung wie *Dumas* und giebt dafür die Formel $C_{20}\,H_{40}\,O_2$. Das spec. Gew. des Dampfes ist gleich 5,455, wornach in dem festen Pfeffermünzöle 4 Vol. zu 1 Vol. verdichtet sind. Durch mehrmalige Behandlung dieses Körpers mit wasserfreier Phosphorsäure und Destillation erhält man eine klare, durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und erfrischendem Geschmack, welche durch wenig Aether und Alkohol getrübt, durch etwas mehr vollständig gelöst wird. Sie ist leichtlöslich in Terpentinöl, unlöslich in Was-

ser, brennt mit rufsender Flamme, siedet bei 163° und hat ein spec. Gew. = 0,851. Schwefelsäure wirkt nicht in der Kälte, Salzsäure färbt sich damit gelb, beim Kochen roth, was aber wohl von anhängendem Oel herrührt. Brom und Iod färben sich schön roth damit, beim Erhitzen entwickelt sich etwas Säure und die Flüssigkeit wird schmutziggrün. Das spec. Gew. des Dampfes ist 4,835, was nebst der Elementaranalyse zu der Formel $C_{20} H_{36}$ führt. *Walter* nennt diesen Körper *Menthen*. Das Stearopten des Pfeffermünzöls ist ein Hydrat dieses Körpers und nach der Formel $C_{20} H_{36} + 2H_2 O$ zusammengesetzt.

Durch Behandlung des Pfeffermünzölstearoptens mit concentrirter Schwefelsäure in mäfsiger Wärme scheidet sich die halbflüssige Masse in eine leichtere, sehr durchsichtige und in eine dichtere stark rothgefärbte Flüssigkeit. Letztere enthält wesentlich nur Schwefelsäure. Die erstere öfters mit frischer Säure behandelt, dann mit Wasser und Aetzkali gereinigt, erwies sich bei der Analyse als reines Menthen. Bei der Behandlung des kristallisirten Pfeffermünzöls mit Phosphorchlorid erhält man *Chlormenthen*, ein ölartiger gelber Körper, der nach der Formel $C_{20} H_{34} Cl_2$ zusammengesetzt ist. Es ist leichter als Wasser, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aether und Terpentinöl. Es siedet bei 204°, zersetzt sich aber dabei. Mit Kalium in der Wärme behandelt erzeugt sich Chlorkalium; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit blutroth. Durch concentrirte alkoholische Kalilösung wird es nicht verändert. — Das geschmolzene Pfeffermünzöl im Dunkeln mit Chlor behandelt, liefert einen nach der Formel $C_{20} H_{31} Cl_5 O_2$ zusammengesetzten Körper, der intensiv gelb, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl, wenig löslich in Wasser ist, von Schwefelsäure rothgefärbt wird und mit grüner rufsender Flamme brennt. Im Sonnenlicht erzeugt das Chlor damit einen $C_{20} H_{25} Cl_{11} O_2$ enthaltenden Körper, der gelblich grau, klebrig, etwas löslich in Alkohol ist und sich erst nach längerer Zeit mit Schwefelsäure färbt.

Durch Behandlung des *Menthen's* mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme entsteht eine gelbe, ölige, in Wasser und Alkohol lösliche, nicht ohne Zersetzung flüchtige Materie, welche $C_{10} H_{18} O_9$ enthält. Sie ist nicht genauer untersucht. Durch Einwirkung von Chlor auf *Menthen* wird eine syrupartige, gelbe, in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpentinöl lösliche Flüssigkeit erzeugt, welche schwerer als Wasser ist, mit rufsender grüner Flamme brennt und sich mit concentrirter Schwefelsäure intensiv roth färbt. Nach der Analyse besteht sie aus $C_{20} H_{26} Cl_{10}$ (*Walter*).

*Krausemünzöl* (*Ol. menthae crispae L.*). In Farbe und Consistenz ist es dem Pfeffermünzöl gleich, der Geruch ist weniger angenehm und der Geschmack bitterlich und weniger kühlend; sein spec. Gew. ist = 0,969. Durch Abkühlen erhält man aus dem frischen Oele auch Stearopten.

*Poleyöl* (*Ol. Menthae Pulegium*). Sein spec. Gew. ist = 0,927; der Siedepunkt schwankt zwischen 182—188°. *Kane* fand es bestehend aus 79,0 Kohlenstoff, 10,9 Wasserstoff, 10,1 Sauerstoff, was der Formel $C_{10} H_{16} O$ entspricht. Es ist diese Zusammensetzung deshalb merkwürdig, weil sie mit der des Camphors übereinstimmt. Das Oel soll sehr häufig mit Terpentinöl verfälscht werden.

*Oel der Mentha viridis.* Das im Handel vorkommende hat ein spec. Gew. = 0,914 und wenn es durch Destillation von Stearopten soviel als möglich befreit ist = 0,876. Es siedet dann constant bei 166° und enthält 85,44 Kohlenstoff, 11,19 Wasserstoff, 3,36 Sauerstoff, was der Formel $C_{35} H_{56} O$ entspricht. (*Kane.*)

*Melissenöl* (*Ol. Melissae*). Von *Melissa offic. L.* Blafsgelb, von angenehmem, den Citronen ähnlichen Geruch. Es hat ein spec. Gew. von 0,975 und giebt bei starker Abkühlung Stearopten. Eine Verfälschung mit Citronenöl ist häufig.

*Majoranöl* (*Ol. Majoranae*). Von *Origanum Majorana L.* Blafsgelbes, öfters bräunliches, auch grünliches Oel von starkem Geruch und Ge-

schmack. Mit Iod verpufft es. Es setzt mit der Zeit auch in verschlossenen Gefäfsen Stearopten ab, welches bei 112° kein Wasser verliert, beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt und ohne Rückstand sublimirt, schwerer als Wasser ist, sich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, Salpetersäure und Aetzkali löst und von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird. Es enthält 61,01 Kohlenstoff, 10,71 Wasserstoff, 28,28 Sauerstoff. Mit salzsaurem Gas verbindet es sich, und *Mulder* berechnet nach der aufgenommenen Menge das Atomgewicht des Stearoptens zu 1757,3, wornach seine theoretische Formel $C_{14} H_{30} O_5$ ist. In einem Strom von trocknem Ammoniakgas nimmt das Stearopten nicht an Gewicht zu. Das Majoranöl wird nicht selten mit Dostenöl, Citronenöl u. s. w. verfälscht.

*Cretisches Dostenöl (Ol. Origani cretici).* Von *Origanum smyrnaeum L.* Braunes, dünnflüssiges Oel von starkem gewürzhaftem Geschmack und Geruch. Es röthet nicht Lackmus; sein spec. Gew. ist = 0,946.

*Dostenöl (Ol. Origani vulgaris).* Von *Origanum vulgare.* Man erhält es sehr rein im Handel, jedoch wegen variirendem Gehalt an Stearopten, der im Allgemeinen bedeutend ist, von ungleichem spec. Gew. von 0,90—0,89. Durch mehrmalige Rectification wird es von einem spec. Gew. = 0,867 erhalten und siedet dann constant bei 161°. Die Analyse gab 86,33 Kohlenstoff, 11,44 Wasserstoff, 2,23 Sauerstoff, was der Formel $C_{30} H_{80} O$ entspricht. (*Kane.*)

*Lavendelöl (Ol. Lavendulae).* Von *Lavandula angustifolia Ehrh.* (*Lavand. Spica L.*). Ein blafsgelbes, dünnflüssiges Oel von starkem Geruch und brennend gewürzhaftem, bitterlichem Geschmack. Es röthet Lackmus. Das im Handel vorkommende enthält stets eine grofse, doch sehr variirende Menge von Stearopten, oft ein Viertel bis die Hälfte seines Gewichtes, welches nach einer Analyse von *Dumas* mit dem Camphor gleiche Zusammensetzung hat. Durch Destillation des Oeles mit Wasser kann es von 0,872—0,877 spec. Gew. erhalten werden. Solches rectificirtes Oel siedet bei 185—187°. Mit Iod verpufft es schwach unter Bildung eines gelben Dampfes. In Spiritus von 0.83 spec. Gew. ist es in allen Verhältnissen löslich, aber Spiritus von 0,887 spec. Gew. löst nur ⅖ seines Gewichts von dem Oele. Mit concentrirter Essigsäure geschüttelt verbindet sich ein Theil des Oeles mit wasserfreier Essigsäure zu einer öligen Flüssigkeit, ein anderer Theil löst sich in der freien wässerigen Säure. Nach *de Saussure* enthält es 75,50 Kohlenstoff, 11,07 Wasserstoff, 13,07 Sauerstoff und 0,36 Stickstoff. In neuerer Zeit hat *Kane* mehrere Analysen von diesem Oel bekannt gemacht. Sie waren mit Oel von verschiedenem spec. Gewicht und Siedepunkt angestellt, enthielten also verschiedene Mengen von Stearopten, daher auch der Kohlenstoffgehalt zwischen 79,45 und 75,77 p. c. variirt. Die für diese Gemenge berechnete Formel hat daher keinen Werth.

*Spicköl (Ol. Spicae).* Von *Spica latifolia Ehrh.* Dem vorigen sehr ähnlich, von etwas weniger angenehmem Geruch. Es enthält ebenfalls sehr viel Stearopten, welches durch Auspressen und Sublimation rein erhalten wird. *Proust* hält es für ein sehr vortheilhaftes Ersatzmittel des Camphors, mit dem es identisch ist. Das Oel erzeugt mit salzsaurem Gas keinen festen Camphor. Es wird häufig mit Terpentinöl oder Rosmarinöl verfälscht.

*Rosmarinöl (Ol. Anthos).* Von *Rosmarinus offic. L.* Wasserhelles, sehr dünnflüssiges Oel, von durchdringendem Geruch und gewürzhaft camphorartigem Geschmack. Das spec.

Gewicht des käuflichen ist = 0,911, doch variirt es nach der Jahreszeit, in welcher die Pflanze destillirt wird, wegen der wechselnden Menge von Stearopten, die es enthält. Durch Rectification erhält man das reine Oel von 0,885 spec. Gew. Diefs siedet bei 166°. Es enthält 83,49 Kohlenstoff, 11,66 Wasserstoff, 4,85 Sauerstoff, wornach man es betrachten kann als nach der Formel $9C_5H_8 + 2H_2O$ zusammengesetzt (*Kane*). Beim freiwilligen Verdunsten oder in Berührung mit Kali bildet sich *Rosmarincamphor*. Mit salzsaurem Gas entsteht ein schweres Oel, aber kein künstlicher Camphor. Es erhitzt sich mit Iod nur zum Theil bis zum Fulminiren. Mit Schwefelsäure gemischt schwärzt es sich, durch Sättigung mit Kalk erhält man hieraus ein leicht lösliches Kalksalz; durch Destillation des Gemenges der Säure mit dem Oele wird eine lauchartig, aromatisch, dem Mesitylen ähnlich riechende Flüssigket erzeugt, die im reinen Zustande 0,867 spec. Gew. hat, bei 173° kocht, mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt ist und von *Kane Rosmarin* genannt wird.

*Basilicumöl* (*Ol. Basilici aethereum*). Durch Destillation des Basilienkrautes (*Ocimum Basilicum*) mit Wasser. Es setzt beim Aufbewahren Stearopten ab in prismatischen Kristallen, welche nach *Bonastre* in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich sind und sich daraus in regelmäfsigen weifsen durchsichtigen Tetraedern wieder abscheiden. Von Weingeist, Aether, Salpetersäure und Essigsäure werden sie gelöst. Durch Schwefelsäure werden sie roth gefärbt. Die ammoniakalische Lösung wird von Wasser getrübt. *Dumas* und *Peligot* fanden sie bestehend aus 63,8 Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff, 24,7 Sauerstoff, was der Formel $C_{20}H_{32} + 6H_2O$ entspricht und mit dem Terpentinölhydrat übereinstimmt. Der flüssige Theil des Basilicumöls ist nicht untersucht.

*Thymianöl* (*Ol. Thymi*). Von *Thymus vulgaris L.* Blafsgelb oder grünlich gefärbtes, sehr dünnflüssiges Oel. Im Handel kommt es nicht selten stark braungefärbt vor, sauer reagirend, während das wenig gefärbte keine saure Reaction zeigt. Es hat einen starken gewürzhaften Geruch und Geschmack und sein spec. Gew. ist = 0,905. Auch das reinste setzt mit der Zeit Stearopten ab. Mit Iod fulminirt es nicht.

*Quendelöl* (*Ol. Serpylli*). Von *Thymus Serpyllum L.* Blafsgelbes oder bräunliches, sehr dünnflüssiges Oel von gewürzhaftem Geruch und Geschmack.

*Marumcamphor.* Von *Bley* aus *Teucrium Marum* dargestellt. Es ist eine blättrige, spröde, wasserhelle, aromatisch riechende und schmeckende Substanz, die von warmem Wasser, Alkohol und Aether gelöst wird und ein gröfseres spec. Gewicht als Wasser besitzt.

*Hyssop-* oder *Isop-Oel* (*Ol. Hyssopi*). Von *Hyssopus offic.* Ein blafsgelbes, mit der Zeit braunroth werdendes Oel von starkem Geruch und scharfem camphorartigem Geschmack.

*Salbeiöl* (*Ol. Salviae*). Von *Salvia offic. L.* Gelbes, beim Altern sich bräunendes Oel, von gewürzhaftem Geruch. Setzt mit der Zeit Stearopten ab.

*Wolfsfufsöl.* Nach *Geiger* aus *Lycopus europaeus* zu erhalten. Es ist grün, bei 12° butterartig, leichter als Wasser.

*Porschcamphor* und *Oel.* Nach *Grafsmann* in *Ledum palustre* enthalten. Das Oel ist gelb, schmeckt brennend gewürzhaft und betäubend, riecht sehr durchdringend und ist leichter als Wasser. — Der Camphor kristallisirt in zarten, weifsen, seidenglänzenden Prismen, ist fast geruchlos, leicht flüchtig mit betäubendem Geruch, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Säuren und Ammoniak wird er nur schwierig gelöst.

*Baldrianöl* (*Ol. Valerianae*). Von *Valeriana offic. L.* Blafsgelbes, dünnflüssiges, mit der Zeit braun und dickflüssig werdendes Oel. (Aus alten

Wurzeln erhält man sogleich braunes Oel.) Es riecht sehr unangenehm und schmeckt bitter und camphorartig. Es reagirt wegen seines Gehaltes an Baldriansäure (S. 930) stark sauer. Iod löst es ohne merkliche Erhitzung. Spec. Gew. 0,944. Nach *Bonastre* färbt es sich durch Salpetersäure blau und giebt beim Erhitzen damit Kleesäure. Bei — 20° soll es Stearopten absetzen.

*Rautenöl* (*Ol. Rutae*). Von *Ruta graveolens L.* Blafsgelb oder grünlich, nicht sehr dünnflüssig, von unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack. Es röthet das Lackmus nicht. Sein spec. Gew. ist 0,837. Es destillirt zwischen 218 und 245° unverändert über. Es enthält 76,60 Kohlenstoff, 12,59 Wasserstoff, 10,81 Sauerstoff, was zu der Formel $C_{28}$ $H_{56}$ + 3O führt, welche Zusammensetzung auch durch die gefundene Dampfdichte = 7,69 bestätigt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oel mit schön rothbrauner Farbe, scheidet sich aber durch Wasser unverändert ab. Salzsaures Gas scheint kaum darauf zu wirken. Chlor und rauchende Salpetersäure zersetzen es. (*Will.*)

*Cascarillöl* (*Ol. Cascarillae*). Aus der Cascarillrinde (von *Croton Eluteria*). Gelbes, zum Theil auch grünes und blaues Oel von sehr starkem Geruch und aromatisch bitterm Geschmack. Spec. Gew. 0,938. Löst Iod ohne merkbare Erhitzung. — *Völckel* untersuchte ein dunkelgelbes Cascarillöl von 0,909 spec Gew. Es fing bei 180° zu sieden an. Durch fractionirte Destillation erhielt er daraus ein Oel, welches schon bei 173° kochte, ein spec. Gew. = 0,862 hatte und 86,93 Kohlenstoff, 10,48 Wasserstoff und 2,59 Sauerstoff enthielt. Die letzte Portion des überdestillirten Oeles war von der Consistenz eines fetten Oeles und enthielt 82,02 Kohlenstoff, 10,26 Wasserstoff und 7,72 Sauerstoff. Er hält es hiernach für wahrscheinlich, dafs es aus einem sauerstofffreien flüchtigeren und aus einem sauerstoffhaltigen weniger flüchtigen bestehe. Von starken Säuren wird das Oel zersetzt, Alkalien sind ohne Wirkung darauf.

*Kamillenöl* (*Ol. Chamomillae*). Von *Matricaria Chamomilla*. Dunkelblau, in Masse undurchsichtig, dickflüssig, zähe. Schmeckt bitterlich gewürzhaft. Durch Einflufs von Luft und Licht wird es bräunlich und zähe. Reagirt nicht sauer. Salpetersäure bräunt es und Wasser schlägt daraus ein nach Moschus riechendes Harz nieder. Spec. Gew. = 0,924. Iod löst sich darin, indem es das Oel zu einer dunkelrothbraunen Masse verharzt ohne Erhitzung. Ein mit Terpentinöl verfälschtes Oel, was nicht selten vorkommt, läfst sich durch das Verhalten gegen Iod leicht erkennen, indem ein solches Oel sich stark erhitzt oder selbst mit violettem Ioddampf verpufft. Dasselbe ist der Fall, wenn das Kamillenöl Citronenöl enthält, was nach der preufsischen Pharmacopöe vorschriftsmäfsig ist. Auf drei Pfund Blüthen wird bei der Destillation 1 Unze Citronenöl zugesetzt, um ein flüssigeres Oel zu erhalten, was sich leichter von dem Wasser trennen läfst. Aber diese Vorschrift ist unnöthig und nicht zu loben. Bei zweckmäfsiger Destillation erhält man leicht auch das reine (*Geiger*. S. Magaz. für Pharm. Bd. 17. S. 161.)

*Römisches Kamillenöl*, von *Anthemis nobilis*, ist dem gewöhnlichen Kamillenöl sowohl in Geruch als Farbe sehr ähnlich.

*Schafgarbenöl* (*Ol. Millefolii*). Aus den Blüthen von *Achillea Millefolium*. Wenn die Pflanze auf fettem Boden gewachsen, so liefert sie ein blaues, sonst ein grünes dickflüssiges Oel. (Nach *Bley* ist das Oel der Wurzel fast farblos, das des Krautes und der Blumen dunkelblau und das des Saamens schmutziggrün.) Mit der Zeit verliert es die Farbe. Spec. Gew. = 0,92. Erhitzt sich schwach mit Iod und entwickelt Ioddämpfe.

*Wermuthöl* (*Ol. Absinthii*). Von *Artemisia Absinthium L.* Grünes, zuweilen gelbes Oel, wird bald bräunlich; riecht stark nach Wermuth, schmeckt unangenehm bitterlich scharf, röthet nicht Lackmus; mit Iod er-

hitzt es sich unter Entwickelung von Ioddämpfen. Spec. Gew. 0,897. Salpetersäure färbt es erst grün, dann blau, zuletzt braun.

*Wurmsaamenöl* (*Ol. seminis Cinae*), aus Wurmsaamen (von *Artemisia Contra* u. s. w.) erhalten. Blafsgelbes Oel, von durchdringendem widrigen Geruch nach Wurmsaamen, und bitterlich camphorartigem Geschmack. Verpufft nicht mit Iod. Spec. Gew. 0,925 — 0,936. Nach *Völkel* enthält es zweierlei Oele, welche er jedoch nicht zu trennen vermochte. Er fand bei fractionirter Destillation in der zuerst übergegangenen Portion 77,98 — 78,88 Kohlenstoff, 10,46 — 10,832 Wasserstoff und 11,55 — 10,28 Sauerstoff; in der später übergegangenen 77,81 — 77,96 Kohlenstoff, 10,60 — 10,56 Wasserstoff und 11,58 — 11,47 Sauerstoff, wornach er als das einfachste relative Atomverhältnifs die Formel $C_9\ H_{15}\ O$ berechnet. Wird das Oel mit festem Kalihydrat destillirt, so bekommt es einen dem Pfeffermünzöle sehr ähnlichen Geruch (*Völkel*).

Unter dem Namen *Wurmsaamenöl* ist vor einigen Jahren ein anderes im Handel erschienen, welches aus Nordamerika kommt. *Buchner* beschreibt es als ein blafsgelbes Oel, leichter als Wasser; riecht wie das *mexikanische Traubenkraut, Chenopodium ambrosioides*.

*Esdragonöl*, in *Artemisia Dracunculus* enthalten, ist in neuester Zeit von *Laurent* untersucht worden. Es siedet bei 206°. Sein spec. Gew. ist 0,945. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,157. *Laurent* stellt für die Zusammensetzung des Oels die Formel $C_{24}\ H_{32}\ O_2$ auf. Mit Schwefelsäure bildet es die *Sulfodraconsäure*, deren Barytsalz nach der Formel $C_{24}\ H_{32}\ O_2 + SO_3 + BaO$ zusammengesetzt ist. Mit Salpetersäure giebt das Oel fünf neue kristallisirbare Säuren (*Laurent*).

*Beifufsöl*, in *Artemisia vulgaris* enthalten, von *Brez* und *Eliason* dargestellt. Es ist grünlichgelb, butterartig, von brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, siedet bei 100°, wird von Alkohol und Aether, nicht aber von Alkalien gelöst. Salpetersäure verwandelt es in braunes Harz.

*Rheinfarrnöl* (*Ol. Tanaceti*). Von *Tanacetum vulgare L.* Blafs- oder goldgelb, auch grün, wenn die Pflanze auf sehr trocknem fettem Boden gewachsen war. Von starkem, widerlichem Geruch und bitterm scharfem Geschmack. Spec. Gew. = 0,931. Verpufft nicht mit Iod.

*Olibanumöl*, aus dem Harze von *Juniperus Lycia* und *thurifera*. Durch Destillation mit Wasser wurden 4 p. c. von dem Harze an flüchtigem, farblosem, dem Terpentinöl nicht unähnlich riechenden Oele erhalten. Sein spec. Gew. ist = 0,866. Im übrigen verhält es sich dem Elemiöle sehr ähnlich. Die Analysen gaben in 100 Theilen 84,66 — 85,23 Kohlenstoff, 11,26 Wasserstoff und 3,67 — 3,48 Sauerstoff, was der Formel $C_{35}\ H_{56}\ O$ entspricht. Sonderbarerweise ist diefs genau dieselbe Zusammensetzung wie die von *Kane* für das Oel der *Mentha viridis* ausgemittelte. (*Stenhouse*.)

*Myrrhenöl*. Aus dem Harze der *Amyris Kataf*, *Balsamodendron Myrrha Ehrenb.*, welches $2^1/_2$ p. c. davon nach *Braconnot* und *Brandes* enthält. Es ist farblos, dünnflüssig, riecht wie Myrrhe, schmeckt anfangs milde, dann balsamisch camphorartig. An der Luft verdickt es sich und wird gelb. In Alkohol, Aether und Oelen ist es leicht löslich. Durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird es zu einer rothen, mit Wasser sich trübenden Flüssigkeit.

*Galbanumöl*. Aus dem Harze von *Galbanum offic.* durch Destillation mit Wasser, welches nach *Meifsner* $3^1/_2$, nach *Pelletier* 6 p. c. flüchtiges Oel enthält. Es ist farblos, von 0,92 spec. Gew., schmeckt brennend, hintennach kühlend, bitter und läfst sich leicht mit absolutem Alkohol, Aether und fetten Oelen vermischen. — Ein zum Theil brenzliches Oel wird bei der trocknen Destillation des Galbanums erhalten. Diefs ist bei Unterbrechung der Destillation zu einer bestimmten Zeit blau.

*Sagapenöl*. Nach *Brandes* durch Destillation mit Wasser aus dem Sagapenharze (von *Ferula persica*) zu erhalten. Es ist leichter als Wasser,

blafsgelb, dünnflüssig, riecht knoblauchartig, schmeckt anfangs milde, dann erwärmend bitterlich. An der Luft verliert es seinen Geruch nach Knoblauch und riecht dann dem Terpentin und Camphor ähnlich, wobei es sich verdickt. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf, beim Erhitzen erzeugt sich Kleesäure und das Oel wird dick und gelbroth. Schwefelsäure färbt sich damit sogleich dunkelroth. Alkohol und Aether lösen es leicht auf.

*Cypressenöl* (*Ol. Cupressus*). Von *Cupressus sempervirens*. Es wird als Anthelminticum gebraucht, sowie zum Schutz für Pelzwerk gegen Insecten.

*Thujaöl* (*Ol. Thujae*). Von *Thuja occidentalis*. Es ist gelblichgrün, riecht dem Rheinfarrn ähnlich und schmeckt camphorartig. Wird gegen Würmer angewendet.

*Virginisches Schlangenwurzelöl* (*Ol. Serpentariae*). Von *Aristolochia Serpentaria L.* Es ist dem Baldrianöl sehr ähnlich, selbst im Geruch.

*Fernambuckholzöl.* Von *Chevreul* dargestellt aus dem Holze von *Caesalpinia crista*. Es schmeckt und riecht pfefferartig und hat die Eigenschaft Goldchlorid sehr schnell zu reduciren.

*Hedwigiaöl.* Von *Bonastre* aus dem Harze von *Hedwigia balsamifera* durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es ist leichter als Wasser, gelblich, dem Terpentinöle im Geruch ähnlich, von brennendem Geschmack. Kalt färbt es sich roth mit Salpetersäure, in der Hitze bildet es ein gelbes Harz. Mit Salzsäure färbt es sich amaranthroth. Es wird von 4 Th. Alkohol gelöst und mischt sich in jedem Verhältnifs mit Aether.

*Birkenöl* (*Ol. Betulae albae*). Aus den Blättern und Knospen der Birke durch Destillation mit Wasser. Farbloses oder blafsgelbliches, dünnflüssiges Oel, von stark balsamischem, im sehr zertheilten Zustande dem Rosenöl nicht unähnlichen Geruch; anfangs milde süfslich, hintennach scharf balsamisch schmeckend. In der Kälte gesteht es leicht und man kann ein geschmackloses Stearopten durch Auspressen davon trennen. *Grafsmann* schlägt es als Arzneimittel vor. (Ueber brenzliches Birkenöl siehe bei den durch trockne Destillation erhaltenen ölartigen Producten.)

*Wintersrindenöl.* Nach *Cartheuser* zu $\frac{1}{5}$ p. c. in der Rinde von *Wintera aromatica L.* enthalten. Es ist gelb, riecht durchdringend, schmeckt terpentinartig, bitter und trennt sich nach einigen Monaten in Stearopten und flüssiges Oel. — Das Oel der Rinde von *Canella alba Murray* ist dickflüssig, dunkelgelb, schwerer als Wasser (*Cartheuser*).

*Pappelöl.* Durch Destillation mit Wasser aus den Knospen von *Populus nigra* zu erhalten. Farblos, angenehm riechend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, leichtlöslich in Aether. Es ist leichter als Wasser (*Pelletier*).

*Traubenkrautöl.* Von *Bley* aus *Chenopodium ambrosioides* erhalten. Gelblich, sehr dünnflüssig, eigenthümlich riechend, von aromatischem, bitterlichem, brennendem Geschmack, leichter als Wasser und darin unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes, aromatisch riechendes, Schwefelsäure in ein rothes Harz. In Kalilauge ist es unlöslich, mit Ammoniak aber bildet es ein beständiges Liniment.

*Dahlienöl.* Durch Destillation der zu Brei geriebenen Wurzelknollen von *Dahlia pinnata* mit Wasser zu erhalten. Leichter als Wasser, von sehr starkem Geruch, süfslichem, hintennach etwas scharfem Geschmack. An der Luft verwandelt es sich in ein braunrothes, in Alkohol unlösliches Harz. Mit Wasser mischt es sich leicht zu einer milchig bleibenden Flüssigkeit. Mit Wasser aufbewahrt sinkt es darin allmählig zu Boden, indem es dicklich und kristallinisch wird. Die Kristalle sollen Benzoesäure seyn. Das davon abgeprefste Oel kristallisirt nicht mehr (*Payen*).

*Wandflechtenöl.* Nach *Gumprecht* in *Parmelia parietina* enthalten. Es ist ein grünes Oel von butterartiger Consistenz, leichter als Wasser,

von unangenehmem, schimmelartigem Geschmack und Geruch. Von 20 Pfund Flechte erhielt er nur 5 Gran Oel.

*Theeöl*, flüchtiges. Es erstarrt leicht, ist citronengelb, leichter als Wasser, hat den Geruch des Thee's in hohem Grade und ist so betäubend, dafs es bei Menschen und Thieren als Gift wirken würde. In Verbindung mit Gerbestoff hat es diuretische und diaphoretische Wirkung. Beim Trocknen der Theeblätter geht ein grofser Theil verloren, weshalb man aus dem trocknen Thee, selbst aus dem reichhaltigsten, dem grünen Javanischen (Haysan), noch nicht 1 p. c. Oel erhält. *Mulder* stellte es dar, indem er den Thee mit Aether auszog, den gröfsten Theil desselben bei 25° verdampfte, etwas Wasser zumischte und destillirte. Durch Chlorcalcium wurde das Wasser entfernt und durch Verdampfung an der Luft das Oel von dem Aether, in dem es gelöst war, befreit.

*Lindenblüthenöl* (*Ol. Tiliae*) wurde von *Winkler* erhalten, indem er das über Lindenblüthen destillirte Wasser mit Kochsalz sättigte und mit Aether schüttelte, der das Oel auszog und beim freiwilligen Verdunsten zurückliefs. Es ist farblos, dünnflüssig, leicht zu destilliren, und wenig zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft geneigt. Iod löst sich darin ohne Erhitzung.

*Holluuderblütheöl* (*Ol. Flor. Sambuci*). Von *Sambucus nigra* durch wiederholtes Cohobiren des Wassers über frische Blumen zu erhalten. Ein festes kristallinisches, grünlichweifses Oel von bitterlich brennendem, hintennach kühlendem Geschmack. Es reagirt nicht sauer.

*Pfeifenstrauchöl* (*Ol. Philadelphi coronarii*) wurde von *Buchner* d. J. erhalten durch Ausziehen der Blumen mit Aether, der das flüchtige Oel und Fett löste. Er wurde abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, das ätherische Destillat und der Alkohol vermischt und letzterer durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim freiwilligen Verdampfen des Aethers blieb das Oel jedoch nicht ganz frei von Fett zurück. Auf dieselbe Weise erhielt er das Oel von *Reseda odorata*.

*Jasminöl* und *-Camphor*. Das Oel ist in den Jasminblüthen (*Jasminum offic.*) in sehr geringer Menge enthalten und wird daraus durch Ausziehen der frischen Blumen mit fettem Oel auf dieselbe Art wie Rosenöl erhalten. Das reine ätherische Oel setzt bei 6° Camphor ab, der weifs ist, in glänzenden Blättchen kristallisirt, geruchlos ist, dem Camphor ähnlich schmeckt, bei 12,5° schmilzt, leichter als Wasser ist, in dem er sich nur wenig löst, dagegen von Alkohol, Aether und Oelen leicht aufgenommen wird. Mit Iod erwärmt er sich schwach und bildet eine rothe, bald grasgrün werdende Verbindung. Durch Salpetersäure wird er leicht gelöst, nur theilweise durch Schwefel- und Salzsäure. In Essigsäure ist er unlöslich. Kalium oxidirt sich darin nicht. (*Herberger.*)

*Oel von Syringa vulgaris.* Man behandelt die frischen Blumenblätter mit Aether, wodurch man eine gelbliche Flüssigkeit erhält, die sich in zwei Schichten trennt, die obere enthält das flüchtige Oel. Man destillirt und läfst den mit übergegangenen Aether an der Luft verdampfen. Der Rückstand ist ein dickliches Oel, welches sich in ein gelbes flüssiges Oel und eine wachsähnliche Substanz durch Filtration trennen läfst. Mit der Zeit setzt es noch mehr davon ab. (*Favrot.*)

*Oel von Acacia* wird auf ganz gleiche Weise wie das vorhergehende erhalten und ist bis auf den Geruch diesem in allen äufseren Eigenschaften sehr ähnlich. (*Favrot.*)

*Maiblumenaroma.* In den Blüthen von *Convallaria majalis* enthalten. Es ist leichter als Wasser und darin unlöslich, riecht stark und ist dem Camphor ähnlich kristallinisch. (*Herberger.*)

*Breaöl.* Von *Bonastre* aus dem Harze des *Arbre à Bray* (*Arbol à Brea*-Harz) dargestellt. Es ist von gelblichgrüner Farbe, sehr starkem Geruch, leichter als Wasser und wird durch $^1/_4$ Salpetersäure braunroth gefärbt.

*Bukkoöl.* In den Blättern von *Diosma crenata* enthalten; von *Cadet* und von *Brandes* dargestellt. Es ist von goldgelber Farbe, stark reizendem scharfem Geschmack und Geruch, leichter als Wasser, in dem es etwas löslich ist. Es scheint kein Stearopten zu enthalten.

*Oel* aus dem Harze des *Arbre du Lançon.* Von *Bonastre* dargestellt. Es ist blafsgelb, nach Lohe riechend, leichter als Wasser. Färbt sich durch Salpetersäure erst rosenroth, dann violett, zuletzt schwarzbraun.

*Courbarilöl.* Aus dem Harze durch Destillation zu erhalten. Es ist farblos, leichter als Wasser, riecht angenehm, sehr stark, schmeckt brennend, gesteht nicht in der Kälte und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Durch Schwefelsäure wird es pomeranzengelb gefärbt. (*Paoli.*)

*Ol. Myricae Gale.* Durch Destillation der Blätter mit Wasser wird ein flüchtiges Oel in sehr geringer Menge (24 Pfund gaben nur 42 Gran Oel) erhalten. Es ist dunkelgelb, besitzt den Geruch der Pflanze, schmeckt anfangs milde, dann brennend und zusammenziehend; bei 12° schon wird es fest durch Absetzen des $^1/_{10}$ seines Gewichts betragenden Stearoptens. Spec. Gew. = 0,876. 100 Th. Alkohol lösen nur $2^1/_2$ Th. davon auf. In Aether ist es leicht löslich. Mit Iod färbt es sich grün, ohne zu verpuffen. Das gemischte Oel besteht aus 81,75 Kohlenstoff, 3,00 Wasserstoff, 15,25 Sauerstoff. (*Rabenhorst.*)

*Biebergeilöl.* Durch Destillation des Biebergeils mit Wasser zu erhalten. Es ist blafsgelb, von der Consistenz des Baumöls, bald leichter (*Bonn*) bald schwerer (*Brandes*) als Wasser, besitzt den Geruch des Biebergeils, schmeckt scharf und bitter, ist in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich.

## c) *Schwefelhaltige ätherische Oele.*

*Flüchtiges Senföl* (*Ol. Sinapis aethereum*). Aus den Saamen von *Sinapis nigra L.* durch Destillation mit Wasser zu erhalten. Man befeuchtet die zerstofsenen, durch Pressen möglichst von fettem Oele befreiten Saamen mit kaltem Wasser und destillirt erst nach vorhergegangener mehrstündiger Maceration in der Kälte, da das Oel durch den Einflufs des Wassers aus den Saamen, ähnlich wie das Bittermandelöl aus den bittern Mandeln, erst erzeugt wird und nicht fertig gebildet darin vorhanden ist. Das mit dem Wasser überdestillirende Oel ist gelblich, von 1,038 spec. Gew. Durch Rectification für sich oder mit Wasser wird es farblos erhalten, von 1,015 spec. Gew. Seine Dampfdichte ist 3,4; es kocht bei 143°. (*Dumas* und *Pelouze.*) Nach *Robiquet* und *Bussy* erhält man durch mehrstündiges Erhitzen des Senföls für sich bis zu 100° eine geringe Menge eines sehr flüssigen, farblosen, schwach ätherartig riechenden Oeles, was sich nicht mit Wasser mischt, demselben aber einen süfslichen Geschmack ertheilt. Auf freiem Feuer beginnt nach denselben Chemikern das Oel bei 110° zu sieden. Sein Kochpunkt steigt allmählig bis 155°. Von nun an verändert sich der Siedepunkt nicht merkbar, es geht ein farbloses Oel von 1,015 spec. Gew. über. Der zuerst abdestillirte Theil für sich erhitzt beginnt schon bei 90° zu sieden, bis zu 130° geht ein starkgefärbtes Oel von 0,986 spec. Gew. über; das erst zwischen 130 und 155° destillirende ist farblos und von 1,009 spec. Gew. — In 100 Th. Wasser lösen sich 2 Th. Oel. Alkohol und Aether lösen es sehr leicht, durch Wasserzusatz wird es daraus abgeschieden. Phosphor und Schwefel lösen sich in dem Oele in bedeutender Menge beim Erwärmen und scheiden sich beim Erkalten daraus kristallinisch ab. Es absorbirt Chlor unter Bildung von Salzsäure. Mit Kalium erwärmt bildet sich unter Explosion Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Mit Kalilauge gekocht entwickelt sich Ammoniak und Schwefelkalium, Schwefelcyankalium und ein nicht

näher untersuchter Körper bilden sich gleichzeitig (*Dumas* und *Pelouze*). Mit Ammoniak verbindet sich das Oel direct zu einem weifsen, schön kristallisirenden Körper (s. Senfölammoniak). Beim Zusammenbringen mit Salpetersäure erwärmt es sich, es entwickelt sich Stickoxid und salpetrige Säure, während das Oel zuerst grün, dann rothgelb und dick wird. Bei längerer Einwirkung verschwindet das Oel ganz, unter Bildung einer schwefelgelben, porösen, harzigen Masse, die *Löwig Nitrosinapylharz* nennt. Von Wasser und Alkohol wird diefs nicht, von Aether nur schwer gelöst. Kalilauge löst es auf und Säuren scheiden es wieder in gelben Flocken daraus ab. Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure zersetzt sich das Harz in Schwefelsäure und Kleesäure unter gleichzeitiger Bildung einer neuen Säure, die leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol ist, nicht kristallisirt und zu einer rothen Masse eintrocknet, mit Blei- und Silbersalzen gelbe Niederschläge giebt. Concentrirte Kalilauge entwickelt daraus Ammoniak und concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure (*Löwig*). — Durch Behandlung von Senföl mit frischgefälltem Bleioxid in der Digestionswärme und zuletzt Verdampfen zur Trockne im Wasserbade wird jenem aller Schwefel entzogen. Destillirt man das Gemisch im Chlorcalciumbade mit Wasser, so wird eine stark ammoniakalische Flüssigkeit erhalten; in dem Rückstande ist nebst Schwefelblei eine kristallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz enthalten, welche *Simon Sinapolin* nennt. Es schmilzt bei 90°, zersetzt sich bei 170—180°. Durch Salpetersäure wird es in eine Säure verwandelt. Schwefelsäure bräunt es. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}\ H_{40}\ N_8\ O_4$.

## *Senfölammoniak.*

Mit Ammoniak verbindet sich das Senföl direct zu einem in Prismen mit rhombischer Basis kristallisirenden weifsen Körper, der nach der Formel $C_8\ H_{16}\ N_4\ S_2$ oder $C_8\ H_{10}\ N_2\ S_2 + N_4\ H_6$ zusammengesetzt ist. Das Senfölammoniak ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, geruchlos, bitterschmeckend, schmilzt bei 70° und gesteht beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Seine Lösung reagirt neutral. Durch Kalilauge wird es nur sehr allmählig und unter Bildung von Schwefelkalium, Schwefelcyankalium und Ammoniak zersetzt. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung darauf. Durch Quecksilberchlorid entsteht in seiner Lösung ein weifser, mit Platinchlorid ein gelber Niederschlag (*Will* und *Varrentrapp*); mit salpetersaurem Silberoxid ein weifser Präcipitat (*Aschoff*), der nach *Löwig* 1 At. Senfölammoniak und salpetersaures Silberoxid enthält. Versucht man das Ammoniak durch Salpetersäure zu entziehen, so erhält man die Zersetzungsprodukte dieser Säure mit dem Oele. — Wird das Senfölammoniak mit 5 Th. Quecksilberoxid zusammengerieben, so bildet sich unter Erwärmung Schwefelquecksilber, und eine nicht kristallisirbare, zu einer zähen Masse eintrocknende Substanz, die löslich in Wasser, Alkohol und Aether ist. Sie reagirt stark alkalisch, entwickelt mit Alkalien kein Ammoniak, sondern zersetzt Ammoniaksalze beim Erwärmen und sättigt Säuren (*Bussy* und *Robiquet*). Nach *Simon* erhält man dieselbe Substanz auch durch frischgefälltes Bleioxid aus dem Senfölammoniak. Aber diefs Produkt soll zwei Substanzen enthalten, von denen nur die eine alle eben angeführten Eigenschaften besitzt; die zweite aber ist fest und unlöslich in Aether.

## Anhang zum Senföl.

Der schwarze sowohl wie der weifse Senf enthalten eine dem Emulsin sehr ähnliche, von *Bussy Myrosyn* genannte Substanz, die man erhält, wenn man weifsen Senf mit kaltem Wasser auszieht und die abfiltrirte Flüssigkeit bei einer Temperatur, die nicht 40° überschreitet, zur Syrupsconsistenz verdampft, mit Alkohol versetzt, wodurch das Myrosyn gefällt wird; der Niederschlag wird in Wasser gelöst und bei gelinder

Temperatur zur Trockne verdampft. In seinen äufseren Eigenschaften ist er dem Emulsin sehr ähnlich, giebt in Wasser eine schleimige durchsichtige Lösung, die durch Wärme schon bei 60°, durch Alkohol und Säuren leicht coagulirt wird. Man hat noch kein Mittel gefunden, es vom Albumin zu trennen. Versucht man das Myrosyn aus dem schwarzen Senf darzustellen, so gelingt diefs nicht, weil darin zugleich die später zu beschreibende Myronsäure enthalten ist, die damit in Berührung bei Gegenwart von Wasser, unter Umsetzung der Elemente beider, die Entstehung von flüchtigem Senföl veranlafst. Dafs das Myrosyn des schwarzen und weifsen Senfs identisch ist, geht deutlich daraus hervor, dafs wenn man schwarzen Senf, dessen Myrosyn durch Wärme oder Alkohol coagulirt, also unwirksam gemacht worden ist, so dafs er mit Wasser angerührt keine Spur von Senföl mehr erzeugt, mit Myrosyn aus weifsem Senf mengt, alsbald die Bildung des Oels in unverminderter Menge stattfindet. Weder mit dem Emulsin aus bittern Mandeln noch mit Bierhefe erzeugt die Myronsäure Senföl, ebensowenig als Amygdalin mit Myrosyn oder Bierhefe Bittermandelöl zu erzeugen im Stande ist.

*Myronsäure.* Von *Bussy* aus dem schwarzen Senfsaamen abgeschieden, worin sie mit Kali verbunden vorkommt. Wird durch Zersetzung des myronsauren Kali's mittelst Weinsäure oder des myronsauren Baryts mittelst Schwefelsäure erhalten. — Die Myronsäure ist geruchlos, schmeckt bitter, reagirt deutlich sauer und bildet, aus ihren Salzen abgeschieden, beim Verdampfen eine syrupartige, nicht kristallisirbare Masse; sie ist nicht flüchtig, löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether; die Auflösung zersetzt sich bei anhaltendem Kochen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Salpetersäure löst die Säure auf, beim Erwärmen entwickeln sich rothe Dämpfe und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Die Analyse ist von *Bussy* noch nicht mitgetheilt. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Kalk, Blei- und Silberoxid bildet sie in Wasser lösliche, geruchlose und bitter schmeckende Salze, deren Auflösungen, mit Myrosyn versetzt, Senföl bilden.

*Myronsaures Kali.* Zur Darstellung dieses Salzes wird das getrocknete und zur Entfernung des fetten Oels scharf geprefste Senfmehl zuerst mit Alkohol von 85° erschöpft, geprefst und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässerige Auflösung wird nach dem Verdampfen mit Weingeist behandelt, wodurch schleimige Substanzen abgeschieden werden. Das Filtrat liefert beim Verdunsten Kristalle von myronsaurem Kali, die durch Waschen mit schwachem Weingeist rein erhalten werden. — Durchsichtige, an der Luft unveränderliche Kristalle, löslich in Wasser, unlöslich in starkem Weingeist. Schmeckt kühlend bitter, verliert bei 100° kein Wasser, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Rücklassung von schwefelsaurem Kali. Die Auflösung wird durch Erd- und Metalloxidsalze nicht gefällt; Weinsäure und Platinchlorid zeigen darin das Kali an.

Durch Ausziehen des schwarzen Senfs mit starkem Alkohol, Verdampfen der Lösung, Behandlung des Rückstandes mit Aether erhielt *Simon* das *Sinapisin*, einen indifferenten Stoff, der sich den unverseifbaren kristallinischen Fetten ähnlich verhält. Behandelt man den rückständigen Saamen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, übersättigt diese mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt, so geht eine Säure, der Essigsäure oder Ameisensäure nicht unähnlich, mit dem Wasser über. Sie bildet sehr leichtlösliche, schwer kristallisirbare Salze. Das Bleisalz ist schon in 4 — 5 Th. Wasser löslich.

Wenn man weifsen Senf, nachdem er durch Pressen von fettem Oele befreit ist, mit Wasser behandelt, so erzeugt sich trotz seines Myrosyngehaltes kein Senföl, sondern eine eigenthümliche scharfe Substanz. Durch Alkohol oder Wärme kann ihre Bildung ebenso wie die des Senföls aus schwarzem Senf verhindert werden. Vorhergehende Extraction mit Aether ist ohne Einflufs.

Nach *Henry* und *Garot* erhält man auf ganz dieselbe Weise, wie *Bussy*

zur Darstellung des myronsauren Kali's angiebt, sowohl aus weifsem wie aus schwarzem Senf eine identische Substanz, welche sie *Sulfosinapin* (diesen Namen hat *Berzelius* in *Sinapin* umgeändert) nennen. Es entging ihnen also jedenfalls in dem aus schwarzem Senf dargestellten Körper der bedeutende, wesentliche Gehalt an feuerbeständigem Alkali. Aufserdem ist es nicht möglich, dafs die aus weifsem Senf dargestellte Substanz damit identisch sey; denn da beide Saamen Myrosyn nach *Bussy* enthalten, so müfsten sie bei einem Gehalt an myronsaurem Kali auch beide ätherisches Senföl liefern.

*Meerrettigöl (Ol. Armoraciae)*, von *Cochlearia armoracia*. Es ist ein hellgelbes Oel, schwerer als Wasser, in dem es zwar nur wenig löslich ist, ihm aber seinen scharfen beifsenden Geschmack und ausnehmend starken Geruch mittheilt. Diese Lösung reagirt nicht auf Lackmuspapier, wird aber durch Blei- und Silbersalze gefällt, indem die Metalle sich mit dem im Oele enthaltenen Schwefel verbinden. Es ist leicht löslich in Alkohol. Bei langem Aufbewahren verwandelt es sich zuletzt ganz in nadelförmige, silberglänzende Kristalle, die denselben Geschmack und Geruch wie das Oel besitzen. Diese Kristalle schmelzen, verflüchtigen sich ohne Rückstand und sind schwerlöslich in Alkohol. Diesem Oele verdankt der Meerrettig seine blasenziehende Wirkung.

*Löffelkrautöl (Ol. Cochleariae)*, von *Cochlearia officinalis*. Es ist dem vorhergehenden sehr ähnlich, selbst im Geruch; ist schwerer als Wasser, gelblich, leicht löslich in Spiritus, mit dem es überdestillirt werden kann.

*Knoblauchöl*. Wird erhalten durch Destillation von Knoblauch (*Allium sativum*) mit Wasser. Es ist sehr flüchtig und geht daher gleich zu Anfang der Destillation über. Es ist schwerer als Wasser, leichtlöslich in Alkohol, hat einen sehr durchdringenden Geruch und Geschmack, ähnlich den vorhergehenden Oelen, und erregt wie diese auf die Haut gebracht starken Schmerz. Es soll frischgefälltes Eisenoxidulhydrat schwarz färben, nicht aber Wismuth- oder Bleioxid. Ein ganz ähnliches Oel erhält man durch Destillation der *Zwiebeln* (*Allium Cepa*).

*Stinkasantöl (Ol. Asae foetidae)*. In dem Gummiharze von *Ferula Asa foetida* enthalten. Es ist wasserhell, leichter als Wasser, von sehr widrigem Geruch, schmeckt anfangs milde, dann sehr kratzend. Es löst sich leicht in Alkohol und enthält wie die vorhergehenden Schwefel. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme in Oxalsäure, Schwefelsäure und eine gelbe bittere Substanz verwandelt. Mit Quecksilber gerieben bildet es Schwefelquecksilber, und mit Kalium erwärmt bildet sich Schwefelkalium unter Absatz von Kohle.

Auch das Oel des Wasserpfeffers (*Polygonum hydropiper*), sowie das von Aron (*Arum maculatum*), ist wohl zu diesen schwefelhaltigen scharfen Oelen zu zählen.

*Oel von Lepidium latifolium*. Nach *Steudel* erhält man durch Destillation der frischen Blätter ein im Wasser niedersinkendes Oel nebst einem milchigen, stark riechenden, scharf schmeckenden Wasser, welches an der Luft, ebenso durch Kohle und durch Chlor seinen Geruch verliert, Silbersalze allmählig schwarz fällt und metallisches Silber mit der Zeit schwärzt.

*Hopfenöl*. Durch Destillation der weiblichen Blüthen des Hopfens (*Humulus Lupulus*) oder des *Lupulins* mit Wasser. Es ist nach *Payen* und *Chevalier* ein dünnflüssiges, wenig gefärbtes, betäubend nach Hopfen riechendes, scharf schmeckendes, sehr flüchtiges Oel. Sein spec. Gew. ist = 0,910. Es ist ziemlich löslich in Wasser, schwärzt metallisches Silber, und beträgt ohngefähr $^{2}/_{10}$ Procent der Hopfenzapfen.

## Anhang zu den flüchtigen Oelen.

Als Anhang zu den flüchtigen Oelen sollen hier einige flüchtige Pflanzenstoffe beschrieben werden, die insofern mit Stearopten Aehnlichkeit

haben, als sie flüchtige, meist kristallinische und mit Wasser überdestillirbare Körper sind.

*Helenin.* Aus der Alantwurzel (*Inula Helenium*) durch Ausziehen der frischen Wurzel mit heifsem Alkohol. Auch durch Destillation mit Wasser kann es sehr rein, aber in kleiner Menge erhalten werden. Es kristallisirt in vierseitigen weifsen Prismen von äufserst schwachem Geschmack und Geruch, die leichter als Wasser sind, worin es unlöslich ist. Von heifsem Alkohol und von Aether wird es leicht gelöst und durch Zusatz von Wasser gefällt. In ätherischen Oelen und Kreosot ist es in jedem Verhältnifs löslich. Es schmilzt bei 72°, siedet bei 275—280° und verflüchtigt sich schon vorher unter Verbreitung eines schwach aromatischen Geruchs, wobei es jedoch zum Theil verändert wird. Wird es bei gelinder Temperatur geschmolzen, so bildet es beim Erkalten eine kristallinische Substanz; einer höheren Temperatur ausgesetzt gesteht es beim Abkühlen zu einer dem Colophonium ähnlichen Masse. Von wässerigem Kali wird es gelöst und durch Säuren unverändert aus dieser Lösung gefällt. Durch schmelzendes Kali wird es verkohlt. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt verbindet es sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, die durch Wasser schon zersetzt wird und wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersucht werden konnte (*Gerhardt*). Nach *Dumas* besteht das *Helenin* aus 76,9 Kohlenstoff, 8,8 Wasserstoff, 14,3 Sauerstoff; er berechnet hiernach die Formel $C_{14}\ H_{18}\ O_2$. *Gerhardt* fand in 100 Th. 77,32—77,98 Kohlenstoff, 8,45—8,62 Wasserstoff, 14,12—13,50 Sauerstoff; er berechnet hiernach und nach der Analyse mehrerer Zersetzungsprodukte die Formel $C_{15}\ H_{20}\ O_2$. — *Nitrohelenin* wird erhalten, wenn man das Helenin so lange mit mäfsig concentrirter Salpetersäure erhitzt, bis sich das Produkt vollkommen in Ammoniak löst. Man tröpfelt dann die salpetersaure Lösung in Wasser, wodurch das Nitrohelenin als gelber Niederschlag gefällt wird. Es löst sich leicht in Ammoniak und wird durch Säuren aus dieser Lösung als rothe Gallerte gefällt. Es ist nicht flüchtig, wenig in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Salpetersäure. Durch einen Ueberschufs dieser letzteren wird es in Kleesäure verwandelt. Durch schmelzendes Kali wird es verkohlt unter Ammoniakentwickelung. Es enthält 56,69 Kohlenstoff, 6,15 Wasserstoff. Der Stickstoffgehalt wurde nicht bestimmt. Hiernach ist es wahrscheinlich nach der Formel $C_{15}\ H_{18}\ O_2 + N_2\ O_4$ zusammengesetzt. — Wird Chlor über geschmolzenes Helenin geleitet und die erhaltene klebrige Masse mit Alkohol ausgekocht, so setzen sich beim Erkalten gelbe Flocken daraus ab, die 48,3 Kohlenstoff, 5,6 Wasserstoff, 36,9 Chlor enthalten, was der Formel $C_{15}\ H_{20}\ Cl_4\ O_2$ entspricht. Das *Chlorwasserstoff-Chlorhelenin* ist ein gelbes Pulver, leichter als Wasser, worin es sich nicht löst; löslich in Aether und kochendem Alkohol. Mit Aetzkalk erhitzt liefert es Naphtalin. — Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man aus dem Helenin einen ölartigen Körper, den man durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von beigemengtem Helenin befreit; die Säure wird dann durch Wasser entfernt und das Oel über Chlorcalcium getrocknet. Es wird *Helenen* genannt und enthält 91,20 Kohlenstoff, 8,87 Wasserstoff, was der Formel $C_{15}\ H_{16}$ entspricht. Es entsteht sonach aus dem Helenin, indem dieses $2H_2\,O$ verliert. Es ist farblos, flüssig, leichter als Wasser, von scharfem Geschmack und schwachem Geruch, siedet bei 200°. In der Kälte wird es weder von rauchender Schwefelsäure noch von Salpetersäure zersetzt. (*Gerhardt.*)

*Asarin* oder *Asarit.* Zu erhalten aus der trocknen Wurzel von *Asarum europaeum* durch Destillation mit 8 Th. Wasser, bis 3 Theile übergegangen sind. Es kristallisirt zum Theil im Retortenhalse, zum Theil beim Abkühlen des Destillates. Es schiefst in durchsichtigen, perlmutterglänzenden, vierseitigen Tafeln an, riecht und schmeckt aromatisch campherartig, schmilzt in siedendem Wasser und läfst sich in der Hand wie Wachs kneten. Nach *Gräger* ist sein spec. Gew. = 0,95 und sein Schmelzpunkt bei 70°; nach *Blanchet* und *Sell* schmilzt es bei 40° und erstarrt

bei 27°. Es verflüchtigt sich ohne Rückstand. Seine Dämpfe reizen sehr zum Husten. Es beginnt bei 280° zu sieden, indem der Kochpunkt bald auf 300° steigt, wo es sich zersetzt ohne zu sublimiren. Es ist schwerlöslich in Wasser, welches jedoch den Geschmack davon annimmt. Von Alkohol wird es leicht gelöst und durch Wasser daraus gefällt. Nach *Blanchet* und *Sell* besteht es aus 69,42 Kohlenstoff, 7,79 Wasserstoff und 22,79 Sauerstoff, was der Formel $C_8$ $H_{11}$ $O_2$ entspricht. Sie halten es für ein Hydrat eines in der Wurzel enthaltenen und daraus durch Alkohol extrahirbaren Oeles, welches sie auch analysirten und darin 75,41 Kohlenstoff, 9,76 Wasserstoff, 14,83 Sauerstoff fanden. Nach diesen Resultaten ist es jedoch nicht möglich, das Asarin als eine Verbindung eines Atoms dieses Oeles mit 1 At. Wasser zu betrachten, da das berechnete Resultat von dem gefundenen zu sehr abweicht.

*Nicotianin.* Wird erhalten durch Destillation von Tabaksblättern mit wenig Wasser. Man gewinnt aus 1 Pfund Blätter kaum 2 Gran einer fettigen, nach Tabaksdampf riechenden, aromatisch und bitter schmeckenden Substanz, die sich beim Erhitzen verflüchtigt, in Wasser unlöslich, leichtlöslich aber in Alkohol und Aether ist. Von Kali wird es gelöst, nicht von verdünnten Säuren.

*Anemonin.* (Anemonen- oder Pulsatillen-Camphor.) Von *Heyer* entdeckt, von *Vauquelin*, *Robert*, *Schwartz*, neuerdings von *Löwig* und *Weidmann*, zuletzt von *Fehling* untersucht. Es findet sich im Kraute von *Anemone Pulsatilla*, *nemorosa* und *pratensis*.

Es wird durch Destillation des frischen Krautes der genannten Pflanzen erhalten, indem man sie mit ihrem doppelten Gewichte Wasser übergiefst, die Hälfte davon abdestillirt und von dem Destillate wiederum ein Achtel überdestillirt, woraus sich dann nach einigen Wochen das Anemonin in Kristallen absetzt. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt und verdampft bei höherer Temperatur in offener Luft, indem es einen sehr stechenden Geruch verbreitet und die Augen stark reizt; doch kann es nicht unzersetzt destillirt werden. Es besitzt einen höchst brennenden Geruch, ist in Wasser wenig, in Aether leicht löslich. Durch längeres Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt unter Entwickelung von Stickoxid. Chlor, Brom und Iod zeigen keine auffallende Einwirkung darauf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte gelöst und kann durch Wasser daraus unverändert abgeschieden werden. Beim Erhitzen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Auch von verdünnter Schwefelsäure wird es bei längerem Kochen verändert. Concentrirte Salzsäure verwandelt es in Anemoninsäure. (*Löwig.*) Er fand bei der Analyse des Anemonins 55,70 Kohlenstoff, 4,30 Wasserstoff, 40,00 Sauerstoff, woraus er die Formel $C_7$ $H_6$ $O_4$ berechnet.

*Fehling* fand, dafs das Anemonin in heifsem Alkohol leichtlöslich, schwerlöslich in Aether und Wasser ist. Bei der Lösung in Alkohol hinterliefs es stets einen in den drei genannten, sowie in fetten und ätherischen Oelen unlöslichen, weifsen, pulverförmigen Körper. Es kristallisirt aus der spirituösen Flüssigkeit. Er stellte vier sehr übereinstimmende Analysen mit zu verschiedener Zeit dargestellter Substanz an, welche im Mittel 62,85 Kohlenstoff, 4,37 Wasserstoff und 32,78 Sauerstoff gaben, woraus er die Formel $C_5$ $H_4$ $O_2$ berechnet. Durch Kochen von Bleioxid mit Anemonin und Wasser erhielt er eine kristallinische Verbindung, deren Analyse mit der berechneten Zusammensetzung $C_{15}$ $H_{12}$ $O_6$ PbO übereinstimmt.

*Anemoninsäure* wird nach *Löwig* erhalten durch Kochen von Anemonin mit Barytwasser. Der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure entfernt, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxid vermischt. Es fällt *anemoninsaures Bleioxid* als gelber Niederschlag nieder, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Auflösung der Anemoninsäure wird zur Trockne verdampft. Sie stellt eine braune, durchscheinende, spröde, nicht kristallinische Masse dar, die sich leicht zu einem gelbbraunen Pulver zerreiben läfst. Aus der Luft zieht sie schnell Feuchtigkeit an, ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, unlöslich in Aether.

Sie schmeckt stark sauer, röthet Lackmus und zersetzt die kohlensauren Salze. Durch trockne Destillation wird sie zersetzt. Ihre Salze sind nicht kristallisirbar. *Löwig* stellt die Formel $C_7$ $H_8$ $O_5$ + aq dafür auf.

*Anemonsäure* scheidet sich nach *Schwartz* neben dem Anemonin aus dem destillirten Wasser der Anemone und ist in Wasser, Alkohol und Aether kaum löslich. Durch Alkalien wird sie gelb gefärbt und zerfällt in zwei Körper, von denen der eine in Kali löslich, der andere darin unlöslich ist. Das Wasser soll frisch destillirt noch ein hellgelbes, scharfes Oel enthalten, was durch den Zutritt der Luft zuerst in Anemonin, dann in Anemonsäure übergeht.

*Vanillecamphor.* Kleine biegsame Blättchen oder Nadeln, in der Hitze schmelzend und Dämpfe gebend, die weder stechend noch hustenerregend sind. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, diese Lösungen sind neutral (*Bley*).

*Quassiacamphor.* Nach *Bennerscheidt* in dem Holze von *Quassia amara* in geringer Menge enthalten. Er kristallisirt in weifsen Tafeln, welche dem Holze ähnlich riechen, leichter als Wasser und darin in der Wärme etwas löslich sind.

*Tangin-* oder *Tanghincamphor.* Nach *Henry* wird er erhalten, wenn man die durch Auspressen von fettem Oele befreiten Tangin-Mandeln (von *Tanghinia madagascariensis*) mit Aether auszieht. Die beim freiwilligen Verdampfen der Lösung erhaltenen Kristalle werden durch Lösen in Weingeist gereinigt. Sie sind durchsichtig und verwittern an der Luft, schmelzen leicht zu einer harzähnlichen Masse ohne sich zu verflüchtigen, reagiren nicht auf Lackmus, schmecken erst bitter, dann aufserordentlich brennend wie Bertramwurzel. Der Tangincamphor ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und daraus fällbar durch Wasser. Von Aether wird er leicht gelöst. Säuren verbinden sich nicht damit. Schon in kleinen Mengen wirkt er giftig, tödtlich.

*Massoycamphor und Oele.* Die Massoyrinde enthält nach *Bonastre* eine weifse, pulverige, etwas rauh anzufühlende, wenig riechende und schmeckende Substanz, welche schwerer als Wasser ist, von Alkohol, Aether und Essigsäure gelöst und von Salpetersäure gelb gefärbt wird. Er nennt sie *Massoycamphor.* Ferner enthält diese Wurzel zwei Oele. Das eine ist leichter als Wasser, farblos, sehr dünnflüssig, von scharfem, stechendem Geschmack, sassafrasähnlichem Geruch, wird von Alkohol, Aether und Essigsäure leicht gelöst und von Salpetersäure kirschroth gefärbt. Das zweite Oel ist minder flüchtig und flüssig, auch von schwächerem Geruch, aber scharfem Geschmack. Bei —10° ist es weich. Es färbt sich in der Kälte hochroth mit Salpetersäure, beim Erhitzen des Gemenges bildet sich Oxalsäure. Mit Alkalien verbindet es sich nur unvollkommen.

*Aurikelcamphor.* Nach *Hünefeld* in der frischen Wurzel von *Primula Auricula* enthalten. Er bildet lange, durchsichtige Prismen, welche Pfeffermünze nicht unähnlich riechen. — In der Wurzel von *Primula veris* findet sich eine ähnliche Substanz, welche in zarten weifsen Nadeln kristallisirt erhalten werden kann, nach Fenchel und Knoblauch riecht und *Primelcamphor* genannt wird. (*Hünefeld.*)

*Cantharidin, Cantharidencamphor.* In den Canthariden (*Lytta ruficollis*, auch *Gigas* und *vittata*) enthalten; von *Robiquet* entdeckt. Man zieht die Insecten mit Wasser aus, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit heifsem Alkohol. Diese Lösung wird ebenfalls verdampft, mit Aether extrahirt, der beim freiwilligen Verdampfen das *Cantharidin* in glimmerartigen Blättchen niederfallen läfst, welche man durch Waschen mit kaltem Alkohol von einer noch anhängenden gelben Materie befreit. Es ist unlöslich in Wasser; in Verbindung mit der gelben Materie wird es aber davon gelöst. Es ist leicht in heifsem Alkohol löslich und kristallisirt daraus beim Erkalten. Aether und fette Oele nehmen es leicht auf.

Von Essig- und Salzsäure wird es nicht gelöst. Beim Erhitzen schmilzt es, bei höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig (*L. Gmelin*). Dieser Substanz verdanken die Canthariden ihre blasenziehende Wirkung. — Nach *Regnault* ist es nach der Formel $C_{10}\ H_{12}\ O_4$ zusammengesetzt und enthält in 100 Theilen 61,68 Kohlenstoff, 6,04 Wasserstoff und 32,28 Sauerstoff.

## *Kautschuk (Cautschuc).*

*Synonyme:* Elastisches Gummi oder Harz, Federharz, Lederharz (Gummi elasticum, Resina elastica, Resina Cautschuc).

Im Anfang des vorigen Jahrhunderts wurde das Kautschuk in Europa bekannt. Die erste wissenschaftliche Notiz darüber verdankte man *de la Condamine* 1751. Nachher lieferten viele Chemiker Beiträge zu seiner Kenntnifs, so: *Macquer*, *Achard*, *Fourcroy* u. A.; in neuester Zeit *Faraday*, *Lüdersdorff*. Zuletzt wurden die Produkte seiner trocknen Destillation von *Trommsdorff*, *Gregory*, *Bouchardat* und vorzüglich von *Himly* untersucht. — Man weifs jetzt, dafs mehrere Arten von milchgebenden Bäumen, vorzüglich *Siphonia elastica Pers.* (*Jatropha elastica L.*, *Hevea guianensis Aubl.*, *Siphonia Cahuchu Rich.*), ferner *Tabernaemontana elastica Spr.* (*Urceola elastica Roxb.*), *Lobelia Caoutchouc Humb.*, mehrere Ficusarten u. a. Kautschuk liefern.

§. 198. Das Kautschuk wird in der Form von Flaschen, wie es meistens in den Handel kommt, erhalten, indem man den aus absichtlich in die Bäume gemachten Einschnitten ausfliefsenden Milchsaft auf ungebrannte Thonformen streicht und dieses so oft nach jedesmaligem Trocknen wiederholt, bis der Ueberzug die passende Dicke besitzt. Ueber Flammenfeuer wird es vollständig getrocknet und dabei beraucht, woher die äufserlich schwarze Färbung rührt. Durch Zerschlagen oder Aufweichen in Wasser kann die Thonform herausgenommen werden. In neuerer Zeit wird der Milchsaft selbst in ganz damit angefüllten Flaschen bisweilen nach Europa gebracht. Dieser Saft ist gelblich, dick, dem Rahme ähnlich. Er riecht etwas säuerlich und faul in Folge der Verderbnifs von darin aufgelöstem Pflanzeneiweifs. Beim Erhitzen wird dieses coagulirt und bewirkt hierdurch das Agglutiniren des emulsionsartig suspendirten Kautschuk's. Der Saft enthält hiervon nach *Faraday* in 100 Th. 32 Th., 2 Th. Pflanzeneiweifs, 7 Th. einer stickstoffhaltigen, braunen, in Wasser und Alkohol löslichen, 3 Th. einer darin unlöslichen Substanz und 56 Th. Wasser.

§. 199. *Eigenschaften.* Das Kautschuk ist im reinsten Zustande durchsichtig und farblos; an frischen Schnittflächen klebt es sehr fest zusammen, hat ein spec. Gew. von 0,925, ist vollkommen elastisch. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität; wird es rasch stark ausgedehnt, so entwickelt sich dabei viel Wärme und freie Elektricität. Wenn es einmal aus dem Safte abgeschieden ist, so besitzen wir kein Mittel, es wieder in diesen emulsionsartigen Zustand zu versetzen. In Wasser gekocht quillt es auf und wird sehr weich, ohne sich im geringsten zu lösen. Ebenso verhält es sich gegen Al-

kohol. In weingeistfreiem Aether ist es löslich und das berufste hinterläfst Rufs und fremde Stoffe. Nach Verdunstung des Aethers bleibt es mit seinen ursprünglichen Eigenschaften und einer lange Zeit, wie im frischen Zustande, leicht anhaftenden Oberfläche zurück. Die ätherische Lösung wird durch Alkohol gefällt. In Steinöl schwillt es zu seinem 30-fachen Volumen an. In rectificirtem brenzlichem Oel, sowohl in dem aus Steinkohlen- wie aus Holztheer erhaltenen, löst es sich in der Wärme in jedem Verhältnifs. Wenn es die letzten Antheile dieser Lösungsmittel wieder abgeben soll, mufs es in Wasserdampf getrocknet werden. Auch in Terpentinöl und einigen andern ätherischen Oelen ist es löslich. Diese hinterlassen jedoch geringe Mengen von Harz beim Verdampfen, wodurch das Kautschuk lange schmierig bleibt und beim völligen Austrocknen spröde wird. In 20 Th. Schwefelkohlenstoff löst es sich nach *Lampadius* vollkommen. An der Luft wird es nicht verändert, und von Chlorgas, Chlorwasserstoffgas, Ammoniakgas, schwefligsaurem Gas u. a. nicht angegriffen. Nur concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken, jedoch langsam und indem sie sich selbst zersetzen, darauf ein. Bis zu 120° erhitzt schmilzt das Kautschuk und bleibt nach dem Erkalten schmierig. In sehr dünnen Lagen trocknet es jedoch allmählig wieder, aber oft erst nach Jahresfrist. Nach *Faraday* besteht das reine, aus dem Milchsaft erhaltene und durch vieles Waschen mit Wasser von allen fremden Bestandtheilen möglichst befreite Kautschuk aus 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff.

Die Anwendung des Kautschuks zum Auslöschen von Bleistiftstrichen, zu elastischen Röhren, zu Schuhen, besonders aber zu wasserdichten Zeugen, ist sehr verbreitet. Letztere, zuerst von *Macintosh* verfertigt, werden dargestellt, indem man das Zeug auf der einen Seite mit einer dicken Lösung von Kautschuk in einer Mischung von Steinkohlentheeröl und Terpentinöl bestreicht, mit Hülfe eines den Pflasterstreichmaschinen sehr ähnlichen Apparates. Zwei so bestrichene Zeuge werden durch Walzen aufeinander geprefst und in mit Wasserdampf geheizten Zimmern getrocknet. — Durch Einweichen gewöhnlicher Kautschukflaschen in Aether und nachheriges vorsichtiges Aufblasen kann man sehr dünne Ballons daraus darstellen.

### *Produkte der Destillation des Kautschuks.*

Das weifse, trübe, im Handel vorkommende Kautschuk enthält 13,7 Procent Wasser, die es über Schwefelsäure verliert, an der Luft aber wieder allmählig aufnimmt. Wird es der Destillation unterworfen, so zersetzt sich zuerst das darin enthaltene Pflanzeneiweifs bei einer Temperatur, wo das Kautschuk unzersetzt schmilzt. Diese ersten Produkte sind ihrer Menge nach gering. Es entwickelt sich Kohlensäure, Kohlenoxid, ammoniakalisches Wasser, ein höchst widrig riechendes, in Aether lösliches Oel, welches sich mit Säuren verbindet und durch Alkalien wieder davon getrennt werden kann. Es wird von der Luft leicht verändert, selbst in seinen Verbindungen mit Säuren. — In der Flüssigkeit findet man noch eine an Ammoniak gebundene Säure, die *Himly* für wenig verschieden von Brenzschleimsäure hält.

Nachdem diese Produkte übergegangen sind, mufs die Hitze sehr gesteigert werden, ehe das Kautschuk aufs Neue ins Kochen kommt; man

entfernt dann schnell das meiste Feuer und es geht nun zuerst ein gelbliches, dann ein braunes, zuletzt bei sehr hoher Temperatur ein schwarzes Oel über und nur Kohle bleibt in der Retorte.

Durch vielfach fractionirte Destillation erhält man Oele von verschiedenem Kochpunkt, die alle eine ähnliche Zusammensetzung wie Terpentinöl haben. Das flüchtigste kocht schon bei 33° und hat ein spec. Gew. von 0,654. Das am schwersten flüchtige destillirt erst bei einer Temperatur von 360° und mehr über (*Himly*). Als *Gregory* das bei 36° kochende Oel mit Schwefelsäure behandelte, wurde diese geschwärzt, es entwickelte sich schweflige Säure, und durch Vermischen mit Wasser schied sich ein Oel ab, dessen Siedpunkt höher als 220° war.

Durch vielfach fractionirte Destillation erhielt *Himly* ein Oel, welches zwischen 140° und 200° überdestillirte. Dieses wurde mit 1 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser, dann mit Kalilösung und Wasser geschüttelt, destillirt und nur der zwischen 166° und 170° übergehende Theil aufgefangen; dieser wurde mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, in Alkohol gelöst, durch Wasser daraus geschieden, über Chlorcalcium getrocknet und einigemale über Baryterde und dann über Kalium rectificirt. Dieses Oel hat *Himly Cautschin* genannt; es destillirt bei 171°, hat ein spec. Gew. von 0,842. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 4,461. Es erstarrt noch nicht bei —39°. Auf Papier hinterläfst es einen Flecken. Es löst sich fast nicht in Wasser, löst aber selbst viel davon auf. Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele mischen sich damit in jedem Verhältnifs. Kalium wirkt nicht darauf ein. Wasserstoffsuperoxid verharzt es, die Metallsuperoxide sind ohne Wirkung. Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich damit unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas zu einer Säure, die mit Barytsalz eine lösliche Verbindung giebt. Nach der Analyse besteht es aus 88,44 Kohlenstoff und 11,56 Wasserstoff $= C_5\ H_8$. — Chlor und Brom verbinden sich damit unter Bildung von Wasserstoffsäuren. Das *Chlorcautschin* ist schwer flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, hat ein spec. Gew. von 1,443; mit kohlensauren Alkalien zersetzt es sich nicht, durch Destillation wird immer etwas Salzsäure gebildet. Bei der Destillation mit Basen entsteht ein weniger Wasserstoff haltendes Oel. Es besteht aus 70,07 Kohlenstoff, 9,57 Wasserstoff, 20,36 Chlor $= C_{10}\ H_{18}\ Cl_2$ (*Himly*).

*Bouchardat* hielt die letzte Vorlage bei der Destillation in einer künstlichen Kältemischung sehr kalt. Er erhielt dabei eine Flüssigkeit, die schon unter 0° siedet, wohl identisch mit *Faraday's* Doppelt-Kohlenwasserstoff. Sie ist gemischt mit einem zweiten Oele, dem *Cautchen*, welches erst zwischen + 10° und 18° destillirt und in einer Kältemischung kristallisirt erhalten werden kann. Bei —10° schmelzen die Kristalle und destilliren bei + 14°. *Bouchardat* erhielt in der ersten Vorlage noch ein sehr schwerflüchtiges Oel, welches erst bei 315° siedet, aber bei keinem Kältegrade gesteht. Er nennt es *Hevéen*. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnifs löslich. Es absorbirt sehr rasch Chlor und nimmt Wachsconsistenz dadurch an. Mit Alkalien verdickt es sich und nimmt Sauerstoff auf. Durch concentrirte Schwefelsäure verdickt es sich zuerst, es scheidet sich dann ein klares Oel ab, welches die gröfste Aehnlichkeit mit Eupion besitzt. Das Hevéen enthält dasselbe Verhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff wie das ölbildende Gas.

## *Harze (Resinae).*

Die *Harze* kommen vorzüglich in Pflanzen vor; sie fliefsen entweder aufgelöst in ätherischem Oel aus der Rinde als sog. Balsame und erhärten an der Luft, oder sie sind in dem Innern von Stämmen und Wurzelstöcken abgelagert. In dem Mineralreich kommen die sogenannten fossilen Harze vor, deren Ursprung sich auf vorweltliche Vegetationen zurückführen läfst.

Nachweisbar besteht zwischen den Harzen und den flüchtigen Oelen, in denen sie gelöst vorkommen, ein gewisser Zusammenhang. Alle Harze

ohne Ausnahme enthalten Sauerstoff, und sehr viele ätherische Oele verharzen sich an der Luft, indem sie Sauerstoff daraus aufnehmen. Diese Thatsache kann nicht geläugnet werden, aber man würde zu weit gehen, wenn man daraus folgern wollte, dafs die Harze Oxide sind von ätherischen Oelen, einfache Verbindungen derselben mit Sauerstoff. Es ist bei den ätherischen Oelen erwähnt worden, dafs Terpentinöl und die meisten andern sauerstofffreien ätherischen Oele eine Art von Verpuffung zeigen, wenn sie mit Iod in Berührung gebracht werden; diese Erscheinung beruht darauf, dafs das Iod diesen Oelen Wasserstoff entzieht, der sich mit einer Portion Iod zu Iodwasserstoff vereinigt, eine andere Portion Iod tritt an die Stelle des hinweggenommenen Wasserstoffs. Ein Körper also, dessen Wasserstoffverbindung (Iodwasserstoffsäure) an der Luft ihren Wasserstoff verliert, dessen Verwandtschaft also zum Wasserstoff aufserordentlich gering ist, dieser Körper entzieht den ätherischen Oelen eine gewisse Quantität Wasserstoff; offenbar ist dieser durch Iod ersetzbare Wasserstoff in diesen Oelen noch schwächer gebunden als in der Iodwasserstoffsäure. Wenn die Wirkung des Sauerstoffs der Luft, wie man kaum zweifeln kann, der Wirkung des Iods ähnlich ist, so verharzen sich die flüchtigen Oele auf die Weise, dafs eine gewisse Menge von ihrem Wasserstoff hinweggenommen und ersetzt wird durch Sauerstoff. Der hinweggenommene Wasserstoff verwandelt sich in Wasser, was sich abscheidet oder mit dem neuentstandenen Oxid in Verbindung bleibt.

Wenn also nach dieser Ansicht aus einem ätherischen Oele durch Einwirkung des Sauerstoffs ein Harz gebildet wird, so mufs die Zusammensetzung dieses Harzes ausdrückbar seyn durch die des Oels plus Sauerstoff, minus einer gewissen Menge Wasserstoff.

Entscheidend für den Vorgang der Harzbildung sind die Analysen der Harze von *Blanchet* und *Sell*, *Trommsdorff* und *H. Rose*.

| | *Colophon.* (*Blanchet* u. *Sell.*) | | *Sylvinsäure.* (*J. L.*, *Trommsd.*) | | *Pinins.* (*Rose.*) | *Copaivaharz.* (*Rose.*) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 80,04 | 79,27 | 79,74 | 79,66 | 79,27 | 79,26 |
| Wasserstoff | 10,01 | 10,15 | 9,82 | 9,82 | 10,36 | 10,15 |
| Sauerstoff | 9,95 | 10,58 | 10,44 | 10,52 | 10,37 | 10,59 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Wenn wir für die Formel des Terpentinöls zwei oder die des Copaivaöls einen Atom Sauerstoff ohne Hinwegnehmen von Wasserstoff hinzurechnen, so würden die daraus entstehenden Harze zusammengesetzt seyn aus:

| | | in 100 Th. |
|---|---|---|
| 10 At. | Kohlenstoff . . . | 79,28 |
| 16 — | Wasserstoff . . . | 10,34 |
| 1 — | Sauerstoff . . . | 10,37 |

Man beobachtet aber leicht, dafs in den analysirten Harzen constant *weniger* Wasserstoff erhalten worden ist, als die Theorie voraussetzt, und da man weifs, dafs in den Wasserstoffbestimmungen in der Regel etwas *mehr* Wasserstoff erhalten wird, als zur Zusammensetzung der analysirten Materie gehört, so läfst sich hieraus kein anderer Schlufs ziehen, als dafs die Harze, wenn auch durch Oxidation aus den Oelen entstehend, dennoch keine einfache Oxide des Oels sind, sie sind entstanden, indem eine gewisse Menge Wasserstoff aus dem Oele austritt, welcher durch Sauerstoff ersetzt wird.

Die wahre Formel für das Colophonium würde demnach seyn $C_{10}\,H_{14}\,O$ oder, wenn man das von *H. Rose* gefundene Atomgewicht der Berechnung seiner Formel zu Grunde legt, $C_{40}\,H_{56}\,O_4$. Mit der Analyse stimmt sehr genau die Formel $C_{40}\,H_{60}\,O_4$. Nach der letzteren würden aus 2 Atomen Terpentinöl $2C_{20}\,H_{32} = C_{40}\,H_{64}$ hinweggenommen 4 At. Wasserstoff, diese wären ersetzt durch 2 At. Sauerstoff, $C_{40}\,H_{60}\,O_2$, und dieses neu entstan-

dene Oxid hätte sich mit zwei weiteren Atomen Sauerstoff zu Pinin- und Sylvinsäure vereinigt, ähnlich also wie es bei dem Uebergang des Aldehyds in Essigsäure geschieht. Wenn man von dieser Thatsache einen Schlufs rückwärts auf die Constitution des Terpentinöls macht, so ist klar, dafs es den Wasserstoff in zwei Formen gebunden enthält, eine gewisse Menge ist ersetzbar durch Sauerstoff, eine andere Portion ist unter gewöhnlichen Umständen nicht oxidirbar. Die Formel, welche diese Constitution ausdrückt, würde seyn $C_{20}\ H_{30} + H_2$.

Diese Formel giebt in einem gewissen Sinne eine Vorstellung für seine Eigenschaft, sich mit Wasserstoffsäuren zu verbinden; es ist die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radikals, fähig, mit Wasserstoffverbindungen einfacher Radikale sich zu verbinden.

Der von *Wiggers* erhaltene Terpentincamphor (siehe S. 1036), von dem es ungewifs ist, in welchen Beziehungen er zu den von *Blanchet & Sell* und *Dumas* analysirten kristallinischen aus Terpentinöl darstellbaren Materien steht, bildet sich offenbar durch den Einflufs des Sauerstoffs der Luft oder der Salpetersäure, und man kann kaum daran zweifeln, dafs er das Hydrat eines neuen, durch Hinwegnahme von Wasserstoff und Zutritt von Sauerstoff entstehenden Oxids, also kein Hydrat des Terpentinöls ist. Wenn das Terpentinöl überhaupt die Fähigkeit besäfse, eine Verbindung mit Wasser einzugehen, so sollte man voraussetzen, dafs bei der Zersetzung des salzsauren Terpentinöls durch Kalk sich dieses Hydrat bilden müsse. Während die Salzsäure sich mit dem Kalk vereinigt, entsteht Chlorcalcium und Wasser, und im Entstehungsmomente findet sich dieses Wasser in Berührung mit dem freiwerdenden Oel; allein obwohl sich hier alle Bedingungen zu seiner Bildung vereinigen, so bemerkt man keine Spur von entstehendem Terpentinölhydrat. Diese Körper bedürfen mithin einer genaueren Untersuchung.

§. 200. Die Harze kommen, wie oben erwähnt, zum Theil in Verbindung mit flüchtigem Oel vor, sie werden aus den natürlichen Balsamen durch Kochen mit Wasser, so lange noch Oel übergeht, im Rückstande rein erhalten. Aus Terpentin erhält man auf diese Weise den gekochten Terpentin (Terebinthina cocta), welcher, bis zur Entfernung alles Wassers geschmolzen, Colophonium (Geigenharz) heifst.

§. 201. Man unterscheidet *Hartharze* und *Weichharze*. Die Hartharze sind fest, hart und spröde, im reinsten Zustande sind sie farblos, im gewöhnlichen hingegen durch fremde Materien gelblich oder braun gefärbt, in der Regel sinken sie in Wasser zu Boden, sie sind Nichtleiter der EE. und werden beim Reiben negativ elektrisch. In reinem Zustande sind sie geruchlos, viele verdanken einer kleinen Menge flüchtigem Oel einen Geruch, der namentlich beim Erwärmen bemerkbar wird. Die in Wasser unlöslichen sind geschmacklos, manche schwerlösliche Harze schmecken bitter oder scharf; viele Harze gehen mit Wasser Verbindungen ein (Hydrate), ziehen Wasser aus der Luft an und werden weich und zähe.

In heifsem Wasser werden die Harze weich, knetbar, zähe und klebend, und lassen sich in lange dünne Fäden ausziehen; sie schmelzen selten vollkommen in siedendem Wasser, und bedürfen dazu einer höheren Temperatur; sie sind nicht flüchtig, leicht in höheren Temperaturen entzündlich, sie brennen mit stark rufsender Flamme. Durch trockne Destil-

lation liefern sie brennbare Gase und flüssige leichtentzündliche flüchtige Flüssigkeiten, sie hinterlassen eine poröse Kohle im Rückstand. Durch Salpetersäure liefern sie Oxalsäure und eine Reihe nicht untersuchter Oxidationsprodukte.

Die in der Natur vorkommenden Harze sind häufig Gemenge von mehreren in ihrem Verhalten ungleichen Harzen.

Als Hauptcharakter aller Harze wird gewöhnlich ihre Fähigkeit angesehen, sich in Alkohol zu lösen, in dieser Löslichkeit stehen sie aber weit auseinander. Manche davon lösen sich in gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit, andere nur beim Sieden, andere, wie Copal, sind nur sehr wenig löslich in kaltem und heifsem Alkohol.

Aus der weingeistigen Lösung lassen sich mehrere Harze in regelmäfsigen Kristallen erhalten; durch Zusatz von Wasser werden die weingeistigen Harzlösungen milchig gefällt.

Viele Harze sind in Aether löslich, andere werden davon nicht aufgenommen; sie lösen sich in fetten und flüchtigen Oelen, die meisten lösen sich in Schwefelkohlenstoff. Durch ihr Verhalten gegen Alkalien unterscheiden sie sich wesentlich von einander. Eine gewisse Anzahl von Harzen röthen in ihrer weingeistigen Lösung die Pflanzenfarben, alle diese Harze sind mehr oder weniger starke Säuren, fähig die Basen zu neutralisiren und mit Metalloxiden überhaupt Verbindungen einzugehen; eine zweite Klasse röthet das Lackmuspapier in ihrer alkoholischen Auflösung nicht, und läfst sich nicht mit Metalloxiden verbinden (kristallinisches Elemiharz).

Diejenigen Harze, welche den entschiedensten Charakter als Säuren besitzen, zerlegen beim Sieden die kohlensauren Alkalien, lösen sich leicht in Aetzlaugen, ihre weingeistige Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak nicht gefällt, und der durch Wasser entstandene Niederschlag ist vollständig in Ammoniak löslich. Die weingeistige Lösung der nicht sauren Harze wird durch Ammoniak zu einem weifsen Magma gefällt.

Die weingeistige Lösung der sauren Harze fällt, mit Ammoniak versetzt, Silbersalze kristallinisch, der Niederschlag ist löslich in einem Ueberschufs von Ammoniak; die nicht sauren Harze bringen unter diesen Umständen keinen Niederschlag hervor.

Die Verbindungen der sauren Harze mit Alkalien heifsen *Harzseifen;* sie unterscheiden sich wesentlich von den Seifen der fetten Säuren dadurch, dafs sie durch Kochsalz aus ihren wässerigen Auflösungen nicht geschieden werden können, und im concentrirten Zustande keinen Seifenleim bilden, ihre Auflösungen schäumen übrigens ähnlich wie Seifenwasser; in starker Kalilauge sind die Harzseifen unauflöslich (wie die Colophonseife) oder löslich (wie die Guajakseife).

## *Sylvinsäure.*

*Synonyme:* Beta-Harz des Colophon (*Berzelius*), kristallisirbares Harz des Colophon (*H. Rose*). Formel: $C_{20}\,H_{30}\,O_2$ (*Trommsdorff*), $C_{20}\,H_{32}\,O_2$ (*H. Rose*).

Die Sylvinsäure wurde von *Unverdorben* im Colophon entdeckt. Sie kommt mit der Pininsäure vereint darin vor und ist damit, so wie mit dem Terpentinöl, im gewöhnlichen Fichtenterpentin enthalten.

*Darstellung.* Gepulvertes käufliches Colophon wird mit 60procentigem Weingeist angerieben, so lange bis es sich gänzlich in demselben zertheilt hat. Aus der entstandenen trüben Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit die unreine Sylvinsäure als gelbe Flocken ab, die von der darüber stehenden braunen Flüssigkeit getrennt und noch einigemal mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen werden. Diese noch sehr unreine Säure wird nach *Trommsdorff* in heifsem 80procentigem Weingeist gelöst, und der siedend heifsen Auflösung so viel Wasser zugesetzt, dafs sich ein Theil des Harzes abscheidet. Es sinkt in Gestalt brauner Tropfen zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit weit heller erscheint und noch heifs vom niedergefallenen Harz getrennt, beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Man trennt die noch gelb gefärbten Kristalle von der Mutterlauge, löst sie wieder in 80procentigem Alkohol, schlägt abermals einen Theil des Harzes mit Wasser nieder und läfst aus der vom Harze abgegossenen Flüssigkeit die Sylvinsäure kristallisiren. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, mufs man diese Operation noch ein- oder zweimal wiederholen.

Die Sylvinsäure kristallisirt nach *Trommsdorff* aus einer nicht zu concentrirten heifsen Auflösung beim Erkalten in grofsen, zu Büscheln vereinigten rhombischen Tafeln, die meistens so dünn sind, dafs sich die Seitenflächen nicht deutlich erkennen lassen, nach *Unverdorben* sind es vierseitige rhombische mit 4 Flächen zugespitzte Prismen. Sie schmelzen bei 152°, werden aber erst in etwas höherer Temperatur vollkommen flüssig. Bei 100° getrocknet erleiden sie durch Schmelzen keinen Gewichtsverlust. In wasserfreiem Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf, die Lösung röthet Lackmus; sie löst sich in fetten, ätherischen und brenzlichen Oelen; bei der trocknen Destillation wird sie zerlegt. Die Sylvinsäure verbindet sich mit Basen zu sylvinsauren Salzen, die sich in Aether und wasserfreiem Alkohol lösen. Die sylvinsaure Talkerde ist in Alkohol löslich, wodurch sich diese Säure von der nachfolgenden Pininsäure unterscheidet.

## *Pininsäure.*

*Synonyme:* Alpha-Harz des Colophon (*Berzelius*), nichtkristallisirbares Harz des Colophon (*H. Rose*). — Entdeckt mit der vorigen von *Unverdorben* im Colophon; Zusammensetzung ermittelt von *Blanchet & Sell, J. L.* und *H. Rose.* — Formel: $C_{20}\,H_{30}\,O_2$ (*J. L.*).

Zerriebenes Colophon wird mit 72procentigem Alkohol erschöpft, der die Pininsäure löst und die Sylvinsäure zurückläfst. Die Lösung in Alkohol fällt man mit essigsaurem Kupfer; der Kupferniederschlag wird mit Salzsäure zerlegt, und die ausgeschiedene Pininsäure noch mehrmals mit Wasser ausgekocht.

Die Eigenschaften der Pininsäure sind, sowie ihrer Salze, denen der Sylvinsäure und sylvinsauren Salze ähnlich, unterscheiden sich nur durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol, namentlich des Talkerdesalzes, was darin ganz unlöslich ist.

## *Colopholsäure.*

Wenn man Pininsäure der trocknen Destillation unterwirft, bis ein Drittel übergegangen ist, so hat sich die übergegangene Pininsäure in eine neue Säure, die Colopholsäure oder das Gamma-Harz des Colophons von *Berzelius* verwandelt. Diese Säure unterscheidet sich von der Pininsäure

durch ihre braune Farbe, gröfsere Affinität zu den Salzbasen und Schwerlöslichkeit in 67procentigem Alkohol; ihre Salze gleichen denen der Pininsäure. Das gewöhnliche Colophon enthält verschiedene Mengen dieser Säure, verschieden nach der Temperatur, bei der es umgeschmolzen wurde und durch welche die Colopholsäure darin erzeugt wurde.

### *Pimarsäure, Pyromarsäure und Azomarsäure.*

*Laurent* hat im Terpentin der *Pinus maritima*, wie er bei Bordeaux vorkommt, eine neue, mit den vorhergehenden Harzsäuren isomere Säure, die er *Pimarsäure* nennt, gefunden. — Das vom Terpentin dieser Pinus-Art getrennte Harz besteht fast ganz aus körnigen Kristallen, die mit einem Gemische von 5 Th. Alkohol und 1 Th. Aether ausgezogen und endlich aus kochendem Alkohol kristallisirt werden. Die Pimarsäure kristallisirt aus kochendem Alkohol in mikroskopischen 4 — 6seitigen Prismen, wird durch Schmelzen in Alkohol leicht löslich, somit in eine isomere Modification verwandelt und zeigt ihre übrigen Eigenschaften den vorhergehenden Harzsäuren ähnlich, so wie gleiche Zusammensetzung.

Durch die Destillation der Pimarsäure im luftleeren Raume erhält man die *Pyromarsäure*, die sich von der Pimarsäure durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol, durch die Form der aus dieser Auflösung anschiefsenden Kristalle, in dreiseitigen Tafeln, ferner durch das in 4seitigen Prismen kristallisirende Bleisalz unterscheidet. Zusammensetzung gleich der Pimarsäure.

Die Kristalle der Pimarsäure werden bei längerem Aufbewahren undurchsichtig und gehen in die *amorphe Pimarsäure* über, die aus Alkohol nicht mehr kristallisirt, ohne ihre Zusammensetzung geändert zu haben. — Wird Pimarsäure vorsichtig mit Schwefelsäure gemischt und nach 24 Stunden durch Wasser wieder ausgeschieden, so hat sie ebenfalls die Eigenschaft verloren aus der alkoholischen Lösung zu kristallisiren, in ihre Zusammensetzung ist aber nach *Laurent* nahe ein Atom Wasser eingetreten, sie ist also zu *Pimarsäurehydrat* geworden.

Wird Pimarsäure längere Zeit mit viel Salpetersäure behandelt, so treten aus ihrer Zusammensetzung 4 Aequivalente Wasserstoff heraus, dafür nimmt sie aber 1 Aeq. Stickstoff und 6 Aeq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in die *Azomarsäure*. — Wird Pimarsäure unter gewöhnlichem Druck destillirt, so zerlegt sie sich theilweise, es entsteht ein neuer indifferenter Körper, *Pimaron*, der nach *Laurent* ein Atom Wasser weniger als die Pimarsäure enthält und an der Luft nach und nach wieder eine solche Veränderung erleidet, dafs er an Basen wieder gebunden werden kann.

Hierher gehören noch zwei Körper, die *Fremy* durch Destillation von Harz mit Kalkerde erhalten hat, die er *Resineon* und *Resinon* nannte und nach der Formel $C_{29}\ H_{46}\ O$ und $C_{10}\ H_{18}\ O$ zusammengesetzt fand.

Die vorhergehenden Harzsäuren sind im Fichtenharz enthalten.

***Fichtenharz* (*Resina Pini*), *Galipot*** zum Theil, von *Pinus sylvestris, Pinaster, Abies, Picea, maritima.* Weifsliches oder gelbes, wenig durchscheinendes, von selbst ausfliefsendes, an der Luft erhärtendes Harz, zum Theil durch gelindes Schmelzen und Auspressen von anhängenden Unreinigkeiten befreit. ***Weifses Harz* (*Resina alba*).** Ist gewöhnlich noch zähe und riecht stark nach Terpentin, von ätherischem Oel herrührend. Schmilzt man es unter öfterm Zusatz von Wasser, welches wieder verjagt wird, unter Umrühren, so giebt es das *Pech*, auch *Schuster-* oder *Burgundisches Pech* (*Pix burgundica*) genannt. (Unter diesem Namen versteht man auch ein durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Galipot und 3 Th. Colopho-

nium erhaltenes Gemische.) Häufiger wird das Pech jedoch auf die Art erhalten, dafs man den Theer abdestillirt und den Rückstand noch warm und flüssig in kaltes Wasser giefst. Der beim langsamen Schwelen von harzreichem Fichtenholz (Kienholz) zu Anfang erhaltene helle Theer liefert bei der Destillation Kienöl und als Rückstand *weifses Pech* (*Pix alba*), eine gelbbräunliche undurchsichtige Masse. Der später erscheinende oder aus andern Holzarten erhaltene dunkele Theer liefert eine dunkelbraune Masse, *schwarzes Pech* (*Pix nigra*). Beide sind in der Kälte brüchig, erweichen aber in der warmen Hand, dafs sie sich kneten und in lange Fäden ausziehen lassen, ohne viel anzukleben. Es sind Gemische von mehr oder minder Harz und den weniger flüchtigen Substanzen der trockenen Destillation. — Das *Schiffpech* (*Pix navalis*), auch zum Theil *Burgunder-Pech* genannt, gehört auch hierher; es wird auch durch anhaltendes Erhitzen des schwarzen Theers erhalten. — Der *gekochte Terpentin* ist weifsgelb, durchscheinend, in der Kälte spröde; ein ziemlich reines Harz, enthält aber noch Wasser. Das *Colophonium*, welches daraus bereitet wird, ist entweder *hellbräunlichgelb*, im reinsten Zustande *blafsgelblich*, durchsichtig (*Colophonium album*), oder *dunkelbraun* (*Colophonium commune*), durchscheinend, in der Kälte spröde, leicht pulverisirbar, leicht schmelzend in der Hitze; fast geruch- und geschmacklos.

Wenn Colophon in einem eisernen Gefäfse geschmolzen wird und man setzt demselben nach und nach in kleinen Portionen starke Kalilauge zu, so vereinigen sich beide unter heftiger Entwickelung von Wasserdampf zu einer brüchigen, harten, aufgeblähten Masse, die bei einem gehörigen Verhältnifs Kali sich vollständig und ohne Rückstand in Wasser und in erhitztem Leinöl löst. Die wässerige Auflösung ist ohne alkalische Reaction, sie schmeckt bitter und dient in der Papierfabrikation anstatt Leim, um das Durchschlagen der Dinte zu verhüten. Eine gewisse Portion dieser Harzseife dem Buchdruckerfirnifs zugesetzt, giebt ihm die Eigenschaft, weniger durchzuschlagen und mit schwacher Lauge sich leicht von den gebrauchten Lettern abwaschen zu lassen.

Das Colophon findet eine grofse Anwendung zur Leuchtgasbereitung, indem es bei der Glühhitze eine grofse Menge ziemlich reines Leuchtgas giebt. Es bilden sich hierbei noch Kohle und flüssige Kohlenwasserstoffe, welche später abgehandelt werden.

Der Terpentin findet aufserdem noch in der Medicin und den Künsten Anwendung zu Pflastern, Firnissen und Kitten.

*Copaivaharz* (*Resina Bals. Copaivae*). Formel: $C_{40} H_{64} O_4$ (*H. Rose*). — Kommt im *Copaivabalsam*, mit einem flüchtigen Oele verbunden, vor. Es wird in Kristallen aus dem Copaivabalsam nach *Schweitzer* dargestellt durch Auflösen desselben in kaustischem Ammoniak, woraus durch freiwilliges Verdunsten die Kristalle anschiefsen. Durch Waschen mit Aether und Kristallisiren aus Alkohol erhält man das Harz ganz rein. Es kristallisirt in deutlichen, prismatischen (*G. Rose*), ungefärbten, durchsichtigen Kristallen, die sehr weich und an der Luft undurchsichtig werden. Sie sind in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich und verbinden sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen. Seine Zusammensetzung, wie aus oben bemerkter Formel hervorgeht, ist gleich der des Colophons und Camphors. (*H. Rose.*)

Das Copaivaharz ist im Copaivabalsam enthalten, der aus den Arten der Copaifera in Westindien gewonnen wird. Der Copaivabalsam ist ölig, flüchtig, besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen bittern scharfen Geschmack. An der Luft verliert er seinen Geruch und wird hart. Mit Bittererde bildet er eine harte Masse. Der Copaivabalsam kommt mit fetten Oelen verfälscht vor, was man leicht erkennt, dafs er mit Wasser länger gekocht weich bleibt, während er, unverfälscht, ganz Colophon-ähnlich wird.

*Elemiharz.* Das käufliche Elemi ist durch kalten Alkohol in zwei Harze zu trennen. Das in kaltem Alkohol unlösliche kann aus heifsem kristallinisch erhalten werden. Es ist von weifser Farbe, die Lösung in Alkohol wirkt auf Pflanzenfarben nicht, Ammoniakflüssigkeit verwandelt sie in eine Gallerte, Blei- und Silbersalze geben keinen Niederschlag damit. Die Zusammensetzung beider Harze nach *H. Rose* ist gleich $C_{20}\ H_{32}\ O_2$.

*Betulinharz.* Entdeckt von *Lowitz.* Aus der mit Wasser erschöpften und getrockneten Birkenrinde wird das Betulin nach *Hefs* mit Alkohol ausgezogen, aus dem es in warzigen Massen anschiefst. Es ist ungefärbt, schmilzt bei 200° und riecht nach Birken; in einem Luftstrom ist es sublimirbar, geht mit Basen keine Verbindungen ein. Die Zusammensetzung ergab eine Beziehung zu Elemi, dessen Elemente es enthält $+ O + H_2 O$.

*Animeharz.* Kommt von *Hymenaea Courbaril,* einem in Westindien wachsenden Baume. Es bildet in reinem Zustande blafsgelbe Stücke von glasigem Bruch, riecht angenehm und erweicht schon im Munde. Kalter Alkohol zerlegt es wie das Elemi in zwei Harze, die dem siedenden Alkohol saure Reaction geben.

*Euphorbiumharz.* Wird aus *Gummi Euphorbium* auf ähnliche Weise wie das Elemi gewonnen, mit dem es nach *H. Rose* in allen Eigenschaften, selbst der Zusammensetzung, übereinkommt, nur dafs die alkoholische Lösung mit Ammoniak keine Gallerte giebt.

*Benzoeharz.* Aus dem verhärteten Saft des *Styrax Benzoin* auf Sumatra. Es besteht aus Benzoesäure, einem ätherischen Oele und aus drei verschiedenen Harzen, Alpha-, Beta- und Gammaharz, die man auf folgende Weise von einander trennt. Wird das Benzoeharz mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron im Sieden erhalten, so löst sich das Gammaharz auf, Alpha- und Betaharz bleiben ungelöst; behandelt man den ungelösten Rückstand mit Aether, so löst dieser das Alphaharz auf und es bleibt das Betaharz ungelöst. Aus der alkalischen Auflösung erhält man durch Zusatz einer Säure und durch Waschen des Niederschlags das Gammaharz rein. Sie theilen alle drei die gewöhnlichen Eigenschaften der Harze. — *Van der Vliet,* der die Zusammensetzung dieser 3 Harze, so wie ihre Darstellung studirte, fand das

$$\text{Alphaharz} = C_{70}\ H_{84}\ O_{14}$$
$$\text{Betaharz} = C_{40}\ H_{44}\ O_9$$
$$\text{Gammaharz} = C_{30}\ H_{40}\ O_5.$$

Wie man aus diesen Formeln ersieht, enthalten das Beta- und Gammaharz zusammen die Elemente des Alphaharzes, oder es entsteht aus dem Alphaharz das Betaharz, wenn man die Elemente des Gammaharzes davon abzieht. *van der Vliet* hat durch Versuche gezeigt, dafs, wenn man das Kochen mit kohlensaurem Kali lange genug fortsetzt, alles Alphaharz verschwindet und nur Gammaharz im Kali gelöst und Betaharz ungelöst zurückbleibt. — Die Zusammensetzungen wurden aus den Bleiresinaten ermittelt.

*Harze im Mecca-, Perubalsam und im Storax.* — Diese drei Balsame bestehen zum grofsen Theil aus flüchtigem Oele, aus einem Harze, und die zwei letzteren enthalten noch Zimmtsäure (S. 693) und Benzoesäure. Die darin enthaltenen Harze sind aufser ihren allgemeinen Eigenschaften noch wenig untersucht, und die Balsame, aus denen sie kommen,

sind hier nur erwähnt, weil alle drei in medicinischer Beziehung Anwendung finden.

*Styracin.* Von *Bonastre* zuerst dargestellt aus dem flüssigen Storax durch Destillation mit Aetzkali und Wasser. In reichlicher Menge erhält man es nach *Simon*, wenn man den Storax mit kohlensaurem Natron und Wasser destillirt, wobei das ätherische Oel (Styrol) mit dem Wasser übergeht. In der Retorte bleibt zimmtsaures Natron in der Flüssigkeit gelöst und eine bedeutende Menge Harz, die man durch Abwaschen soviel als möglich von noch anhängendem Salze befreit, dann in 18—20 Theilen kochendem Alkohol löst und nach dem Filtriren $^2/_3$ davon abdestillirt. Beim Erkalten des Rückstandes fällt das Styracin als kristallinisches Pulver heraus. Durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit man es vollständig von noch anhängendem Harz, löst es dann in Aether, der eine geringe Menge einer Verbindung von Styracin mit Natron zurückläfst, destillirt den Aether im Wasserbade ab und löst das reine Styracin nochmals in Alkohol, woraus es in schönen weifsen, haarförmigen Kristallen beim freiwilligen Verdampfen anschiefst. Es ist in 3 Th. kochendem und in 22 Th. kaltem Alkohol und schon in 3 Th. Aether von gewöhnlicher Temperatur löslich. Unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 50°, reagirt weder sauer noch alkalisch. Wird es in 6—8 Th. heifsem Alkohol gelöst, so wird die Lösung beim Erkalten stark opalisirend, setzt man aber etwas Zimmtsäure oder auch concentrirte Essigsäure oder Schwefelsäure zu, so wird sie wieder klar, was anzudeuten scheint, dafs es sich mit Säuren verbinden kann, ohne sie jedoch zu sättigen. Es ist nach der Formel $C_{24}\ H_{22}\ O_2$ zusammengesetzt. — Mit Salpetersäure destillirt enthält das Destillat Benzoylwasserstoff und Blausäure, im Rückstande findet sich Benzoesäure, Picrinsalpetersäure und Harz, wie bei der Zimmtsäure. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert es bei der Destillation ebenfalls Benzoylwasserstoff. Durch Destillation mit Kalkhydrat erhält man ein mit dem Benzin und Cinnamomin procentisch gleich zusammengesetztes Oel, welches aber von beiden wesentlich verschiedene Eigenschaften zeigt. Destillirt man das Styracin mit concentrirter Aetzkalilauge, so erhält man ein schwerflüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist, bei 220° siedet, in 30 Th. kochendem und 90—100 Th. kaltem Wasser löslich ist und von *Simon Styraçon* genannt wird. In der Retorte bleibt Zimmtsäure und Harz mit dem Alkali verbunden zurück. Am vortheilhaftesten gewinnt man das Styraçon, wenn man die bei der Destillation von flüssigem Storax mit Wasser zurückgebliebene Harzmasse mit concentrirter Aetzkalilauge übergiefst und destillirt. Es geht dann zugleich mit dem Wasser über, welches dadurch milchig wird. Man erhält das Styraçon daraus als obenaufschwimmendes Oel, wenn man Kochsalz bis zur Sättigung in dem Wasser löst. Durch Rectification für sich wird es, nachdem es durch Chlorcalcium von Wasser befreit ist, vollkommen rein erhalten (*Simon*).

*Guajakharz* (*Resina Guajaci*). Von *Guajacum officinale* und *sanctum*, theils von selbst ausfliefsend, theils durch Ausbraten aus dem Holz erhalten, indem es an einem Ende angezündet und das am andern Ende ausfliefsende Harz gesammelt wird; theils mit Weingeist aus dem geraspelten oder gemahlenen Holz und Rinde erhalten. — Das von selbst ausfliefsende Harz ist hell gelblichbraun, ins Grünliche, durchsichtig oder durchscheinend, giebt ein hellgraues, an der Luft grün werdendes Pulver. Das durch Ausbraten oder mit Weingeist erhaltene Harz ist meistens dunkelbraun, fast undurchsichtig; reinstes beschlägt ebenfalls mit einem grünlichen Staub. Es ist spröde, leicht pulverisirbar; anfangs geschmacklos, entwickelt aber später einen anhaltend kratzenden Geschmack. Schmilzt ziemlich leicht in der Wärme, und verbreitet dabei einen nicht unangenehmen Geruch. Das

Guajakharz färbt sich, in Berührung mit Luft, für sich und mit vielen organischen Substanzen blau. Dahin gehört arabischer Gummischleim, die frischen Wurzeln von Althaea, Meerrettig, Cichorien, Kartoffeln, Zwiebeln und viele andere frische Pflanzentheile. Diese färben die Guajaktinktur blau. Salpetrige Säure, Salpeternaphta und versüfster Salpetergeist färben sie ebenfalls vorübergehend schön dunkelblau. Mit Blausäure vermischte Guajaktinktur färbt Kupfersalze vorübergehend blau. — Nach *Unverdorben* besteht das Guajakharz aus 2 verschiedenen Harzen, von denen eins in wässerigem Ammoniak leichtlöslich ist, welches die alkoholische Lösung des essigsauren Kupferoxids fällt, das andere damit eine theerartige Verbindung bildet, die nur in 6000 Theilen Wasser löslich ist und die alkoholische Lösung des essigsauren Kupferoxids nicht fällt. Dieses Harz verhält sich auch gegen Basen als Säure, und bildet damit salzartige Produkte. Aufser salpetriger Säure färbt die geistige Guajakharzlösung auch Eisenchlorid stark blau. Sowohl durch Desoxidation als Oxidation wird die blaue Farbe zerstört. Mit Goldauflösung bildet die Guajakharzseife einen violetten Niederschlag (*Harzgoldsuboxid*), der sich in Kalilauge mit purpurrother Farbe auflöst; ähnliche Verbindungen geht es mit Kupferoxid und Silberoxid ein. Es liefert durch trockene Destillation, Rectificiren des flüssigen Theils mit Kali und nochmaliges Destilliren mit Schwefelsäure zweierlei farblose Oele: ein *flüchtigeres*, leichter als Wasser, und ein *minder flüchtiges*, das schwerer als Wasser ist. — Nach *Buchner* ist das reine Guajakharz zwar geschmacklos, allein das natürlich vorkommende und künstlich erhaltene enthält den kratzenden Bestandtheil, und verdankt diesem wohl mit seine medicinische Wirkung. — Nach *Trommsdorff* enthält die Guajak-*Rinde* ein dunkelbraunes, geruchloses und anfangs geschmackloses, später etwas brennend schmeckendes Harz, welches weder an der Luft noch durch die oben angezeigten Substanzen sich blau färbt. Dagegen enthält das *Holz* ein geschmackloses Harz, das die angezeigte Färbung erleidet. Den kratzenden Geschmack verdankt das Guajakharz einem eigenthümlichen kratzend-bittern sogenannten Extractivstoff (Guajacin), der viel reichlicher in der Rinde als in dem Holz enthalten ist. — Auf Beimischung von Colophonium prüft man das Harz nach *Schaub* und *Bucholz*, indem die geistige Lösung desselben mit Wasser vermischt und der milchigen Flüssigkeit so lange Aetzkalilösung zugesetzt wird, bis sie sich aufhellt; setzt man jetzt noch mehr zu und die Flüssigkeit bleibt hell, so war das Harz frei von Colophonium; im Gegentheil wird ein Niederschlag entstehen von Colophoniumseife. — Das Guajakharz wird innerlich in Pulverform und Pillen gegeben; in Mixturen mit arabischem Gummischleim, wo bei anhaltendem Reiben eine blaue Farbe entsteht. In Weingeist gelöst, ohne oder mit *Ammoniak* (*Tinct. guajaci simplex et ammoniata*); als *Guajakharz-Seife.*

*Guajakseife* (*Sapo Guajacinus*). Man bereitet sie, indem so viel gepulvertes Guajakharz in erhitzte Kalilauge getragen wird, als diese aufnimmt. Die kolirte Flüssigkeit wird in gelinder Wärme zur Pillenmasse-Consistenz verdampft. — Dunkelbraune, ins Grünliche sich neigende Masse, von scharfem, alkalischen und kratzenden Geschmack und Geruch nach Guajak. — Leicht in Wasser und Weingeist löslich. Wird in Pillenform verordnet.

*Gummilack-Harz.* Aus mehreren Ficus-Arten, so wie aus *Zicyphus Jujuba*, quillt durch den Stich eines Insects, *Cocus ficus*, ein milchiger Saft aus, der erstarrt obigen Namen trägt. Dieses Harz kommt unter den Namen *Stocklack*, *Körnerlack* und *Schellack* im Handel vor. Darunter

ist das Schellack das reinste. Alle drei Sorten bestehen aber ausser 70—90 Proc. Harz noch aus einem rothen Farbstoff, Wachs und Pflanzenleim. — Das Harz des Gummilacks wird mit Alkohol ausgezogen. Aus der Auflösung abgeschieden ist es braun, hart, spröde. Es wird wieder durch Alkohol in mehrere Bestandtheile zerlegt, deren Zusammensetzung nicht untersucht ist. Es löst sich in Alkali und dadurch auch in Wasser. Die Auflösung in Alkohol giebt, mit Terpentin und Mastix vermischt, einen vielgebrauchten Firnifs. *Unverdorben* hat in dem Gummilack mehrere Substanzen gefunden, nemlich: ein in Alkohol und Aether lösliches Harz, ein in Alkohol lösliches aber in Aether unlösliches Harz, ein in kaltem Alkohol wenig lösliches Harz, ein kristallisirbares Harz, ein in Alkohol und Aether lösliches, in Steinöl aber unlösliches Harz, ferner noch fette Säuren, Wachs, Farbestoff und Extractivstoff.

*Dammarharz.* In neuerer Zeit kommt unter diesem Namen ein Harz aus einem unbekannten Baume Ostindiens, das farblos durchsichtig, geschmack- und geruchlos, in ätherischen und fetten Oelen vollkommen löslich ist, und damit einen Firnifs giebt, der dem Mastix noch vorgezogen wird. Auf ähnliche Weise wie aus den übrigen sauren Harzen hat man zweierlei Harze daraus dargestellt, die noch nicht näher untersucht sind.

*Mastix.* Aus dem Stamme der *Pistacia Lentiscus* der griechischen Inseln wird dieses Harz durch Einschnitte gewonnen. Es kommt in kleinen, gelben, durchsichtigen, besonders beim Erwärmen wohlriechenden Körnern vor. Es besteht ebenfalls aus zwei durch Alkohol trennbaren Harzen, die nicht näher untersucht sind. Der in Alkohol lösliche Theil wurde auch *Masticin* genannt.

*Drachenblut-Harz.* Kommt vorzüglich aus dem Baume *Dracena Draco*, so wie aus den Früchten des *Calamus Rotang.* Es ist braun, im Striche roth, geschmack- und geruchlos, löst sich leicht in den Lösungsmitteln der Harze, hat keine sauren Eigenschaften und wird benutzt, um Harzfirnissen eine rothe Farbe zu geben. *Melandri* hat den in Schwefelsäure unlöslichen Bestandtheil desselben *Dracenin* genannt.

*Sandarac. Juniperus communis* der wärmeren Zonen giebt dieses wohlriechende Harz, das sich analog den übrigen sauren Harzen verhält, und von *Unverdorben* in 3 Harze getheilt wurde. Es wird zu Pflastern, Salben, Firnissen und auf Papier eingerieben gebraucht, um das Zerfliefsen der Dinte zu hindern.

*Takamahaka.* Ein den vorigen ähnliches, wohlriechendes Harz, das die gewöhnlichen Eigenschaften der Harze theilt, nicht blos von Alkohol und Aether, sondern auch von Alkalien gelöst wird.

*Ladanum.* Ein von den Inseln des Archipelagus vom *Cistus creticus* kommendes Harz, das in spiralförmig gedrehten Kuchen zu uns kommt. Es ist braun, weich, wohlriechend.

*Pastoharz.* Ein Harz, das nach *Boussingault* von den Indianern gebraucht wird, um Holz undurchdringlich für Wasser zu machen. Es besteht nach der Analyse dieses Chemikers aus $C_5\ H_8\ O$ und steht somit mit Elemi und Copaiva in einiger Beziehung.

*Palmwachs-Harz.* Von *Boussingault* aus dem Palmwachse ausgezogen und untersucht. Palmwachs wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, der das Harz auflöst und das Wachs ungelöst läfst. — Nach dem Abdampfen des Alkohols bleibt ein gelbliches Harz, das bei 100° schmilzt, in heifsem Alkohol löslicher als in kaltem ist, und sich in Aether und ätherischen Oelen löst.

**Jalappenharz (*Resina jalappae*).** Aus der Wurzel von *Convolvulus (Ipomaea) Jalappa* zu erhalten. Festes, sehr sprödes, leicht zerreibliches Harz, von graugelber Farbe (nach *Martius* wird es durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit thierischer Kohle, Niederschlagen des Filtrats mit Wasser und Auswaschen, blafsgelb erhalten),

wenig durchscheinend, fast geruchlos, anfangs geschmacklos, dann ein anhaltendes Kratzen im Halse erregend (das gereinigte schmeckt weniger scharf); *drastisch wirkend.* — Das gewöhnliche besteht nach *Cadet* aus einem in Aether unlöslichen und darin löslichen Harz, letzteres wird ihm durch erwärmten Aether entzogen. In Salpetersäure löst es sich in der Kälte leicht auf, ohne Gasentwickelung. Nach *Buchner* und *Herberger* besteht das Jalappenharz ebenfalls aus einem basischen, *Jalappin,* welches ganz farblosdurchsichtig ist, in Aether völlig unlöslich, und mit Säuren chemische (salzartige) Verbindungen eingeht (?), und einem braunen scharfbitterlichen, das gegen Basen schwachsaure Eigenschaften zeigt. — *Prüfung des Jalappenharzes:* Es muſs hart, leicht brüchig seyn, in Wasser ganz unlöslich; an kalten Aether fast nichts Lösliches abgeben (Verfälschung mit Guajakharz). — Wird in Pulverform, mit Mandeln abgerieben, in Pillenform, gelöst in Weingeist, als Jalappenseife u. s. w. angewendet.

Dem Jalappenharz fast gleich sind die Harze von *Convolvulus arvensis, Sepium, Turpethum* und *Mechoacanna.*

Ein ähnliches Harz enthält das *Scammonium* (und *Convolvulus Soldanella*), welches aber nach den Versuchen von *Planche* fast geschmacklos und in Aether leichtlöslich seyn soll. Salpetersäure färbt es gelb, ohne viel aufzulösen; es entwickelt sich Salpetergas.

Das *Biebergeilharz* (*Castoreum-Resinoid*) gehört noch hierher: Ein dunkelbraunes, hartes, bitter und scharf schmeckendes Harz. Etwas löslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist, unlöslich in absolutem Aether, aber löslich in gewöhnlichem.

*Copal* (*Gummi-Copal*). — Gewöhnlich leitete man den Copal bisher von *Rhus copallinum* ab. Nach neuern Nachrichten von *v. Martius* und *Hayne* soll er aber von mehreren Arten *Hymenea, Trachylobium* und *Vouapa* kommen. Er hat jedoch zu viel Analoges mit dem Bernstein, als daſs er nicht eine Art Erdharz seyn sollte. Wahrscheinlich kommt er von denselben Bäumen, die auch *Anime-* und *Dammar-Harz* liefern, und ist nur durch Einwirkung von Luft und Wasser etwas verändert. — Es ist ein blaſsgelbes, durchsichtiges, bis bräunlichgelbes, durchscheinendes, hartes, klingendes Harz, jedoch weniger hart und zähe als Bernstein. Kommt in unregelmäſsigen, meistens abgerundeten, auſsen rauhen Bruchstücken, zuweilen in kugeligen Stücken (*Kugel-Copal*) vor, von 1,045 bis 1,139 spec. Gew. Geschmack- und geruchlos, ohne Zerlegung unschmelzbar, liefert durch trockene Destillation keine Bernsteinsäure. In wässerigem Aetzkali ist der Copal in der Wärme auflöslich und scheidet sich hiebei in zweierlei Harze, von denen das eine in der Kälte gelöst bleibt, das andere trüb und gallertartig wird. In absolutem Alkohol sehr wenig löslich, seine Löslichkeit wird vermehrt, wenn man ihn, gepulvert, mehrere Monate an einem luftigen Ort liegen läſst, desgleichen vermehrt ein Zusatz von Camphor seine Löslichkeit. Oder man befeuchtet das Pulver nach *Berzelius* mit Ammoniak in einem verschlossenen Gefäſs, wodurch es nach und nach zu einer gelatinösen Masse aufschwillt; dieser setzt man nach und nach in kleinen Portionen Alkohol unter Erwärmen zu, wo er zu einem wasserklaren Firniſs sich auflöst, der beim Aufstreichen einen undurchsichtigen weiſsen Ueberzug hinterläſst; beim Erwärmen wird er aber klar und glänzend. — In Aether schwillt der Copal stark auf und ist dann vollstän-

dig darin löslich. Die erhitzte aufgequollene Verbindung löst sich leicht in heifsem (nicht kaltem) Alkohol, den man in kleinen Mengen zusetzen mufs (*geistige Copalfirnisse*). Rosmarinöl löst ihn ziemlich auf, weniger Terpentinöl. (Ueberhaupt verhalten sich die Copalsorten oft sehr verschieden in ihrer Löslichkeit.) Der geschmolzene (etwas veränderte) Copal wird zu gewöhnlichem Copalfirnifs verwendet. Man erhitzt in erbsengrofse Stücke zerschlagenen Copal in einer dünnen Glasflasche über Kohlenfeuer vorsichtig, bis er geschmolzen ist, *ohne braun zu seyn*, setzt dann in kleinen Antheilen Terpentinöl, das so weit erhitzt wurde, dafs man es kaum in der Hand leiden kann (aber nicht stärker), hinzu, wo, wenn die rechte Hitze getroffen wurde, der Copal sich schnell zu einem fast farblosen Firnifs löst, im Gegentheil coagulirt er und bleibt ungelöst. Nach *Unverdorben* besteht der Copal aus nicht weniger als 5 verschiedenen Harzen und einer Spur ätherischen Oels.

*Torfharz*. *Mulder* hat aus den niederländischen Torfarten vier bis sechs Harze ausgezogen und ihre Zusammensetzungen ermittelt. Der friesländische Torf enthält:

Alphaharz $= C_{50}\ H_{80}\ O_9$
Betaharz $= C_{77}\ H_{154}\ O_9$
Gammaharz $= C_{104}\ H_{188}\ O_9$
Deltaharz $= C_{131}\ H_{242}\ O_9$

der leichte friesische Torf höherer Gegenden:

Ahplaharz $= C_{35}\ H_{56}\ O_5$
Ammagharz $= C_{90}\ H_{168}\ O_6$.

Das Harz der *Pappelknospen* (oder vielmehr die Knospen) von *Populus nigra* ist officinell. Durch Auspressen oder Ausziehen mit Weingeist erhalten ist es weichklebrig, von grünlich- oder bräunlich-gelber Farbe und starkem angenehmen Geruch nach Storax. An der Luft trocknet es nach und nach (durch Verlust an Oel und Wasser) vollständig aus.

Von officinellen Pflanzentheilen enthalten die *Myrrhe* (neben einem in Aether unlöslichen geschmacklosen Hartharz) ein röthlichgelbes, weiches, klebriges, sehr bitteres Harz, — *Senega* ein rothbraunes, schmieriges, in Weingeist und Aether leicht lösliches Harz von bitterm, wenig scharfem Geschmack. — Aus *Lycopus europaeus* zog *Geiger* ein blafsgelbes Harz (?), welches anfangs weich war, an der Luft nach und nach austrocknete, fest und brüchig wurde, sehr bitter schmeckt, in Wasser weich und klebrig wird, darin etwas löslich ist und ihm seinen bittern Geschmack mittheilt. Leichtlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Alkalien. Gehört vielleicht eher den Bitterstoffarten an. Dahin gehört auch das Harz (?) von *Galeopsis villosa;* doch schmeckt dieses zugleich eigenthümlich reizend.

Das *Bisamharz* gehört noch hierher. Gelbbraunes, etwas weiches klebendes Harz, von schwachem Bisamgeruch und widerlich bitterm Geschmack; leichtlöslich in Weingeist und Aether, kaum löslich in Aetzkalilösung. Ertheilt dem Bisam den bittern Geschmack.

Harzhaltige Pflanzen und Pflanzentheile sind ferner noch:

*Violenwurz*, von *Iris florentina*. Braungelbes, schmieriges, sehr scharfes und brennend schmeckendes Harz. — *Schwarzer Pfeffer*, *Piper nigrum*. — *Spanischer Pfeffer*, von *Caspicum annuum*. Aeufserst scharf und brennend schmeckendes Weichharz (*Capsicin*). — *Bibernell* (die Wurzel von *Pimpinella saxifraga*). Braun, von Extractconsistenz, scharf und kratzend schmeckend. — *Niefswurz*, von *Helleborus hyemalis* (und niger etc.). Aeufserst scharf und brennend schmeckendes Weichharz (soll kristallisationsfähig seyn?). — *Fallkrautblumen*, *Arnica montana*. Grünlich oder bräunlichgelbes, scharf und bitteres Harz. — *Bertramwurz*, von *Anthemis Pyrethrum*. Weiches, sehr brennend scharfes Harz. Erregt Speichelflufs. Auch diese sogenannten Weichharze erhalten vielleicht besser

ihre Stellung unter den Extractivstoffarten. — *Seidelbastharz*, von *Daphne Mezereum*, *alpina* u. s. w. Grünes, weiches (nach *C. G. Gmelin* und *Bär* hartes) Harz von aufserordentlicher Schärfe. Nach *Gmelin* und *Bär* soll die Schärfe von einem fetten Oel herrühren, nach *Vauquelin* von einem flüchtigen Oel; die Schärfe ist durch Harz fixirt. — *Acajouharz.* Aus den westindischen *Elephantenläusen* (von *Anacardium occidentale*) durch Auskochen der zerquetschten Nüsse mit Wasser, oder Behandeln derselben mit Alkohol, und Waschen des durch Destillation vom Weingeist befreiten Harzes mit heifsem Wasser zu erhalten. Ein halbflüssiges, schön rothbraunes, klebriges Harz (Balsam) von äufserst scharfem ätzenden Geschmack; erregt, auf die Haut gebracht, leicht Blasen; die Wirkung ist lange andauernd. Scheint ein Gemische von Harz, Oel und einem eigenthümlichen, näher zu untersuchenden, scharfen Stoff zu seyn. — Wurde als Reizmittel auf die Haut vorgeschlagen.

## *Harz-Firnisse.*

Um Gegenstände von Holz, Metall etc. mit einem dünnen Ueberzug zu versehen, der sie vor der Einwirkung der Luft und des Wassers schützt, der ihnen eine glatte, glänzende Oberfläche giebt, hat man von jeher die verschiedenen *Firnisse* angewendet. Man unterscheidet *Oel-* und *Harz-Firnisse.* Die ersteren beruhen auf der Eigenschaft einer Klasse von *fetten Oelen* (trocknenden), in dünnen Schichten auf Körper aufgetragen zu einem festen elastischen, für Wasser undurchdringlichen Ueberzug zu erstarren. Die zweiten oder Harz-Firnisse, die sich hieher beziehen, bestehen in Auflösungen von Harzen, welche auf die Oberfläche der Gegenstände in dünnen Schichten gebracht, durch das Verdunsten oder gleichzeitige Erhärten des Lösungsmittels, dieselben mit einer Harzschichte überziehen. Man unterscheidet *Weingeist-*, *Terpentin-* und *fette Firnisse.* Die ersten beiden haben ihren Namen von dem Lösungsmittel Weingeist oder Terpentinöl; die fetten Firnisse enthalten als Lösungsmittel der Harze Lein-, Mohn-, Nufsöl oder Leinölfirnifs. Der Name *Lackfirnifs* oder *Lack* ist von der Auflösung des Schellacks, des gebräuchlichsten, auf alle Harzfirnisse übergegangen. Ein guter Firnifs mufs fest aufsitzen, nicht abspringen und rissig werden, die unterliegende oder mitgemengte Farbe nicht ändern und eines grofsen dauerhaften Glanzes fähig seyn.

Zu Weingeist-Firnissen nimmt man ganz starken, mindestens 92procentigen Weingeist. Die Auflösung des Harzes wird befördert durch Beimischen von Glaspulver. Sie sind die glänzendsten aber auch sprödesten, was durch Zusatz von Terpentin vermindert wird. Die gewöhnlich dazu verwendeten Harze sind: Mastix, Sandarach, Schellack, Elemi, Copal. Eine Lösung von Schellack in Weingeist, die mit einem ölgetränkten Lappen eingerieben wird, ist der gewöhnliche *Tischler-Firnifs*, oder *Politur*.

Dieselben Harze in *Terpentinöl* gelöst, geben geschmeidigere Firnisse, da das Terpentinöl selbst zu einem weichen Harz eintrocknet.

Copal- und Bernsteinharz lösen sich in Terpentinöl oder Leinöl in dem Zustande, wie sie im Handel vorkommen, nicht auf; um zu Firnissen zu dienen, werden sie in hohen Gefäfsen von Thon oder Eisen bei raschem Feuer in Flufs gebracht, der vollkommen flüssigen Materie wird alsdann, auf 1 Pfund etwa zwei Unzen, heifser Leinölfirnifs und wenn beide sich verbunden haben, ein dem Harz gleiches Gewicht warmes Terpentinöl in kleinen Portionen zugesetzt. Diese Auflösungen geben die dauerhaftesten und festesten Firnisse, doch sind sie nicht so farblos wie die vorhergehenden.

Die Firnisse werden nicht selten mit bestimmten Farben versehen, indem man sie mit Curcuma, Orlean, Gummigutt, Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Kupferoxid, Zinnober, Indigo, Berlinerblau, Chromgelb etc. roth, gelb, grün oder blau färbt, um mit diesen Farben die Oberfläche der zu firnissenden Gegenstände zu versehen.

## *Destillationsprodukte der Harze.*

Die Harze in reinem Zustande einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher sie destilliren, werden alle theilweise oder ganz zerlegt. Sie geben im Allgemeinen gasförmigen Kohlenwasserstoff, flüssige Produkte, die auch gröfstentheils aus Kohlenwasserstoff in verschiedenen Verhältnissen bestehen, und rückständige Kohle. Diese Produkte sind vorauszusehen bei Körpern, die einen so grofsen Ueberschufs von Kohlenstoff und Wasserstoff über Sauerstoff haben. Die Destillationsprodukte der wenigsten Harze sind genau untersucht; alles, was wir darüber wissen, bezieht sich fast ausschliefsend auf das Colophonharz, das *Fremy, Pelletier* und *Walter* in dieser Beziehung untersuchten. Als Destillationsprodukt der Pininsäure ist schon früher die Colopholsäure erwähnt worden. Wenn man nach *Fremy* Colophon bei einer Temperatur destillirt, wo es gerade siedet, so geht nebst Wasser und etwa noch enthaltenem Terpentinöl, ein gelbes dickliches Oel über, welches geruch- und geschmacklos, durch Rectification selbst farblos wird, bei 250° siedet, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich und in Aether leichtlöslich ist. Es wird von Kali nicht angegriffen, von Salpetersäure oxidirt und von Bleioxid reducirt. *Fremy* hat dieses Oel *Resinein* genannt und folgende Zusammensetzung gefunden: $C_{20}\ H_{30}\ O_1$. — Nach *Pelletier* und *Walter* bilden sich bei der Zersetzung des Colophons bei der Rothglühhitze in den Gasapparaten, aufser dem entweichenden Kohlenwasserstoffgas, mehrere sehr wasserstoffreiche Produkte.

Wenn nemlich Fichtenharz, bei seiner Anwendung zur Gewinnung des Leuchtgases, destillirt wird, so beträgt das rohe, den Kohlenwasserstoff begleitende Oel ungefähr 30 pCt. des angewendeten Harzes. Letzteres kommt unter dem Namen *trockner Schiffstheer (brai sec)* im Handel vor. Das dunkelbraune Oel wird in einer grofsen Blase destillirt und die Produkte nach der Temperatur theilweise aufgefangen. Das erste Produkt, von den Fabrikanten *flüchtige Essenz (vive essence)* genannt, geht von 130—160° über; dann folgt bei 280° ein Oel, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit *huile fixe* genannt wird; in der Zwischenzeit der Erzeugung beider Oele sublimirt etwas Naphtalin. Während der Destillation des fixen Oels steigt die Temperatur bis 350°, dann geht ein neuer, bräunlichschwarzer oder blauer Körper über, der den Namen *fette Materie (matière grasse)* führt. In der Blase bleibt eine glänzende Kohle.

*Die flüchtige Essenz*, so wie sie aus der Fabrik erhalten wird, ist bernsteinroth, von starkem Geruch; sauer reagirend. Durch Destillation in einem Oelbade liefs sie sich in 4 Substanzen zerlegen, nemlich in 2, durch ihren Siedpunkt verschiedene, flüchtige Oele, in Naphtalin und in eine kleine Menge einer färbenden Substanz, die als theerartige Masse zurückbleibt.

Aus dem flüchtigeren, bei 130—160° destillirbaren Oele wurde durch sehr oft wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure (15—20mal) und Kalilauge eine sehr leichte Flüssigkeit erhalten, welche nach 8maliger Destillation über Kalium sich auch damit nicht mehr veränderte. Sie heifst *Retinaphta*. Es ist eine vollkommen klare Flüssigkeit, von angenehmem an den einiger Labiaten erinnernden Geruch und leicht stechendem Geschmack; bricht stark das Licht; von constantem Siedpunkt bei 108°; wird selbst bei —20° C. noch nicht fest. Aus den Resultaten dreier Analysen berechnet sich als einfachste Formel $= C_7\ H_8$, der Versuch gab 91,7 Kohlenstoff, 9,0 Wasserstoff, das spec. Gewicht des Dampfes $=$ 3,23, nach obiger Formel berechnet 3,226.

Durch Einwirkung von trocknem oder feuchtem Chlorgas auf Retinaphta in der Siedhitze entsteht eine ölige, sehr schwere dichte Flüssigkeit, von gelbbrauner Farbe, sehr stechendem Geschmack und starkem meerrettigartigem Geruch; der Dampf reizt die Augen stark zum Thränen. Dieses Produkt hat grofse Aehnlichkeit mit dem Chlorbenzoyl; beide Verbindungen haben das nemliche Ansehen, spec. Gewicht und ähnlichen Geruch. Die Chlorretinaphta giebt aber mit Wasser keine Benzoesäure und

Salzsäure, da sie keinen Sauerstoff enthält. Mit Aetzkali verwandelt sie sich in Chlorkalium und in ein braunes, eigenthümlich riechendes Oel. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_{14}\ H_{12}\ Cl_4$.

Brom bildet mit Retinaphta ein ganz analoges Produkt. — Mit Salpetersäure behandelt entwickelt sich Stickoxidgas, es bildet sich Blausäure, am Boden der Retorte setzt sich eine weifse körnige Substanz ab.

Bei der Destillation der flüchtigen Essenz bei einer höheren Temperatur geht, wie schon bemerkt, eine zweite ölartige Substanz über. Aus dieser stellten *Pelletier* und *Walter* einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff dar, den sie *Retinyl* nennen.

Zur Reindarstellung des Retinyls mufs es mehreremale destillirt werden, indem man jedesmal den ersten und flüchtigsten Antheil, der Retinaphta enthalten könnte, entfernt. Das so erhaltene Produkt wird öfter und hintereinander mit concentrirter Schwefelsäure und Aetzkalilauge behandelt, und nach jeder Behandlung mit Schwefelsäure destillirt. Letztere Operationen mit Schwefelsäure, wodurch das Naphtalin entfernt wird, dürfen jedoch nicht zu oft wiederholt werden, da das Retinyl selbst von der Säure angegriffen wird. Als letztes Reinigungsmittel wurde auch hier wieder Kalium angewendet, aber auch von diesem wird das Retinyl wieder angegriffen, daher sie auch nicht zu oft wiederholt werden darf.

In reinem Zustande ist das Retinyl vollkommen klar und durchsichtig, am Lichte unveränderlich, weniger beweglich als die Retinaphta, von 0,87 spec. Gew., siedet bei 150° und destillirt ohne Rückstand. Sein Geruch ist verschieden von dem der Retinaphta, der Geschmack viel stechender, etwas bitter. Sein Verhalten gegen Chlor und Salpetersäure, so wie seine Zusammensetzung, sind von der der Retinaphta verschieden. Die Analyse führte zur Formel $= C_9\ H_{12}$, das spec. Gew. des Dampfes = 4,244 gefunden, nach der Formel berechnet = 4,247.

Das Retinyl löst, wie Retinaphta, Schwefel und Iod auf; die Produkte durch Chlor und Salpetersäure sind nicht näher untersucht.

Das (*huile fixe*) fixe oder opalisirende Oel, das bei 280° übergeht, ist bräunlichgrün, an den Rändern blau, opalisirend und oft sehr trübe. Nachdem es durch Gyps filtrirt, dem Sonnenlichte ausgesetzt und mit Aetzlauge behandelt ist, ist es so weit gereinigt, dafs es zu Malereien an Gebäuden verwendet werden kann; es enthält aber dann noch Essigsäure, eine bituminöse Substanz, von welcher später bei der Untersuchung der fetten Materie die Rede seyn wird. Von allen diesen Substanzen durch den obigen ganz analoge Operationen und durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kali befreit, bildet es einen andern eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, von seiner ölartigen Beschaffenheit *Retinol* genannt.

Der Siedpunkt des reinen Retinols liegt bei 238°; da es nur über freiem Feuer destillirt werden kann, so zersetzt sich bei jeder Destillation ein kleiner Theil in Produkte, wovon das eine flüchtiger, das andere feuerbeständiger als das Retinol selbst ist; es läfst sich daher eine zwischen 236 — 240° siedende Flüssigkeit schon als Retinol betrachten. Es ist eine klare, ölartige, sanft anzufühlende Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack; färbt sich nicht am Lichte; spec. Gew. = 0,9. Die Analyse führte zur Formel $C_8\ H_8$, das spec. Gew. des Dampfes = 7,11 gefunden, 7,29 berechnet.

Auf Papier bringt Retinol einen Fettflecken hervor, der nach einiger Zeit verschwindet; Kalium verändert sich nicht darin; wenn es Retinyl enthält, so schwärzt sich das Kalium. Es absorbirt mehrere Gasarten, namentlich schweflige Säure; es verbindet sich nicht mit Alkalien. Bei der Behandlung mit Chlor in der Siedhitze färbt sich das Retinol gelblichbraun; nach dem Erkalten hat man eine durchsichtige dicke Masse von schwachem Rosengeruch. Durch Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme auf das Retinol bildet sich weder Blausäure noch eine kristallinische Substanz, sondern eine ölige, stark gefärbte Flüssigkeit. Das Retinol verbindet sich mit fetten Körpern, Oelen und löst mehrere Harze auf.

Das letzte Produkt der Destillation, die sogenannte *fette Materie*, wurde *Metanaphtalin* (*Pelletier* und *Walter*) oder *Retisteren* (*Dumas*) genannt. Die Reindarstellung gelingt auf folgende Weise: Aus der fetten Materie werden erst durch gelindes Kochen die flüchtigen Kohlenwasserstoffe ausgetrieben, es destillirt dann bei verstärktem Feuer eine weifse oder pomeranzengelbe wachsähnliche Materie über, welche durch wiederholte Destillationen, Pressen zwischen Fliefspapier, Auflösen in starkem Alkohol und wiederholte Behandlung der daraus erhaltenen Kristalle mit concentrirter Schwefelsäure rein erhalten wird. Man erkennt diefs daran, wenn sich Schwefelsäure in der Kälte nicht mehr damit färbt.

Das Retisteren ist weifs, kristallinisch, ohne Geschmack, von schwachem, dem des Wassers ähnlichen Geruch; schmilzt bei 67°, siedet bei 325°. Es ist ganz unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem und absolutem Alkohol, daraus in Lamellen kristallisirend. Aether löst es noch leichter; Naphta, Terpentinöl und die obigen Kohlenwasserstoffe sind die besten Auflösungsmittel. Der Schmelz- und Siedpunkt, die Löslichkeit in Alkohol, Aether und Oelen charakterisiren das Retisteren hinreichend, um es von einigen andern brenzlichen Materien zu unterscheiden. So schmilzt das Paraffin bei 43°, das Naphtalin bei 79° und das Paranaphtalin bei 180°.

Die Analysen gaben eine analoge Zusammensetzung mit Naphtalin, nemlich 93,7 Kohlenstoff, 6,9 — 6,5 Wasserstoff.

Das Retisteren verbindet sich nicht mit Alkalien; concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf, in der Hitze wird es davon verkohlt. Chlorgas zersetzt es im geschmolzenen Zustande unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure in eine grünliche, harzähnliche, nicht weiter untersuchte Substanz. Salpetersäure ändert es in eine ochergelbe, harzähnliche, nicht flüchtige Materie, während Paranaphtalin bekanntlich mit Salpetersäure ein sublimirbares Produkt liefert.

## *Stickstofffreie organische, durch eigenthümliche Farben ausgezeichnete Verbindungen.*

### *Farbstoffe.*

Die Pflanzen und Pflanzentheile verdanken die mannigfaltigen Farben und Färbungen, die sie auszeichnen, der Gegenwart von bestimmten chemischen Verbindungen, die sich aus vielen darstellen und isoliren lassen. Diese Verbindungen heifsen im Allgemeinen *Farbstoffe;* sie besitzen alle Arten von Farbentönen, die verbreitetsten sind roth, gelb und grün; in den meisten gefärbten Pflanzentheilen finden sich gewöhnlich zwei Farbstoffe und oft mehrere nebeneinander, die rothen sind meistens begleitet von gelben, was ihre Scheidung und Darstellung erschwert.

Das Verhalten der Farbstoffe gegen Lösungsmittel ist ausnehmend ungleich, manche davon lösen sich in Wasser, andere sind nur in Alkohol oder Aether löslich, alle besitzen die Fähigkeit sich mit Alkalien zu verbinden und ihre alkalischen Eigenschaften aufzuheben, sehr viele verbinden sich mit Säuren. An dem Licht und namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit erleiden sie eine Veränderung, sie werden unter Sauerstoffaufnahme zerstört, *gebleicht*. In einem auf 120 bis 200° erwärmten Luftstrom erleiden die meisten die nemliche Veränderung wie im Sonnenlicht. In alkalischen Flüssigkeiten gelöst wird ihre Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen und damit zerstört zu werden, ausnehmend befördert.

Ihre Verbindungen mit Alkalien besitzen meistens eine andere Farbe, als die Substanz für sich selbst, woher es kommt, dafs sie bei Berührung mit Alkalien augenblicklich ihre Farbe wechseln, die gelben Farbstoffe werden häufig braun, die rothen violett, blau oder grün. Einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen viele Farbstoffe, wenn sie mit Säuren zusammengebracht werden. Die dunkelrothen werden meistens heller roth, die blauen roth.

Sehr viele dieser Materien sind in dem Zustande, in welchem sie aus Pflanzentheilen dargestellt werden, in den lebenden Pflanzen nicht vorhanden. So ist die frische Krappwurzel gelb und wird erst durch eine Art von Gährung roth; das frische Fernambukholz ist, sowie das Campecheholz, gelb oder braungelb, beide werden erst an der Luft roth. Eine Abkochung von beiden Hölzern wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme dunkler und es entstehen bei hinlänglich langer Aussetzung an die Luft kristallinische gefärbte Substanzen, die sich in frischem Holze nicht nachweisen lassen. Diese Art von Farbstoffen verdankt ihre Farbe der Aufnahme einer gewissen Menge Sauerstoff, der sich ihnen durch Reductionsmittel, durch Schwefelwasserstoff und Zink, häufig entziehen läſst, wodurch sie farblos werden. In dieser Weise entfärbt der Luft preisgegeben, absorbiren sie den entzogenen Sauerstoff wieder und nehmen ihre frühere Farbe wieder an.

So giebt es eine Menge ungefärbter Substanzen, welche in Berührung mit Luft und Ammoniak Sauerstoff aufnehmen, wodurch neue, meistens stickstoffhaltige Farbstoffe entstehen, deren Bildung auf einer Oxidation und einer Aufnahme der Bestandtheile des Ammoniaks beruht. Diese Art von Farbstoffen, das Lackmus, Orcein, Phloridzein etc., werden in dem Anhang abgehandelt werden.

Andere farblose Materien, wie Gallus- und Gerbesäure, wenn sie in geringen Mengen in alkalischen Flüssigkeiten gelöst der Luft ausgesetzt werden, färben sich dunkelblau oder purpurroth. Ein Gallapfel in reines Wasser gehängt, was etwas kohlensauren Kalk oder Magnesia enthält, umgiebt sich mit einer grünen, blauen oder purpurnen, zuletzt schwarzen Zone, es entsteht durch Oxidation der Gerbe- oder Gallussäure, bei Gegenwart von Alkali, ein wahrer Farbstoff.

Alle Farbstoffe werden durch Chlor zerstört, mit der schwefligen Säure gehen die meisten ohne Zerstörung des Farbstoffs farblose Verbindungen ein, sie werden gebleicht. Wird die schweflige Säure durch eine stärkere Säure abgeschieden, oder durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure übergeführt, so erscheint die Farbe wieder. (Eine rothe Rose wird in schwefligsaurem Gas weiſs, in verdünnter Schwefelsäure nimmt sie wieder ihre Farbe an, in Chlorwasser getaucht wird sie roth, sodann durch Zerstörung der Farbe wieder weiſs.)

Zu Thonerde haben die meisten Farbstoffe eine ausgezeichnete Verwandtschaft, ebenso zu Zinnoxid und andern Oxiden, die in der Mitte zwischen Basen und Säuren stehen; diese Verbindungen heiſsen *Lacke* und dienen als Malerfarben. Die Thonerde-Lacke werden meistens dargestellt durch Auflösung des Farbstoffs in Alaunwasser und durch Fällung mit einem Alkali, wo die Verbindung des Farbstoffs mit Thonerde unlöslich niederfällt. Thonerdehydrat nimmt aus den meisten Farbstoffauflösungen den Farbstoff hinweg und verbindet sich damit. Vegetabilische Kohle, so wie Thierkohle, entfärben bei Gegenwart von freier Säure die meisten Farbstoffauflösungen, indem sie sich mit dem Farbstoff verbinden; Alkalien entziehen der Kohle den aufgenommenen Farbstoff.

## 1) *Gelber Farbstoff.*

*Curcumagelb* (*Curcumin*), aus der Wurzel von *Curcuma longa.* Um ihn im isolirten Zustande zu erhalten, zieht man nach *Vogel* und *Pelletier* die getrocknete Wurzel mit kochendem Alkohol aus, verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, der den reinen harzartigen Farbstoff löst. Er ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 40°, ist in Masse bräunlichgelb, gepulvert hochgelb, in Wasser fast unlöslich, durch alkalische Flüssigkeiten wird er leicht gelöst mit rothbrauner Farbe. Hierauf gründet sich die Anwendung des mit Curcuma gefärbten Papiers als Reagens auf Alkali. Verdünnte Säuren lösen das Curcumin nicht, machen seine Lösungen aber blasser; von mehreren concentrirten Mineralsäuren wird es aber mit carmoisinrother Farbe gelöst; Wasser schlägt es daraus in gelben Flocken nieder. Die alkoholische Lösung wird

durch in Weingeist gelöste Borsäure nicht verändert, beim Abdampfen aber setzt sich eine carmoisinrothe Verbindung ab. Die Curcuma wird in der Wollen- und Seidenfärberei angewendet. Auch in der Pharmacie und in der Kochkunst dient es als Färbemittel.

*Gelbes Harz von Gummi Guttae.* Von *Garcinia Gambogia* (*Gambogia Gutta L.*) oder *Stalagmites gambogioides M.* etc. Es beträgt 60 bis 90 pCt. nach *Christison*, *Braconnot* und *John* von dem Gummigutt, aus dem es durch Ausziehen mit Aether rein erhalten wird. Durch Verdampfen der Lösung erhält man es als eine hyacinthrothe Masse, die ein hochgelbes Pulver giebt. Es ist fast geruch- und geschmacklos, wirkt drastisch. In kaltem Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von kaustischem Kali wird es zu einer dunkelrothen neutralen Flüssigkeit aufgelöst. Die Verbindungen mit den Erden sind unlöslich, so wie die mit den Metalloxiden. Zinnoxidul giebt eine prächtig gelbe Verbindung; die mit Eisenoxidul ist braun, mit Kupferoxid grün. Chlor bleicht und zerstört seine Farbe. In Chlorwasser vertheilt und damit abgedampft liefert es eine blafsgelbe, in Wasser unlösliche Substanz, welche chemisch gebunden Salzsäure enthält. Salpetersäure zersetzt es beim Kochen unter Bildung von Oxalsäure.

*Orleangelb.* Aus *Orlean* (*Orellin*, *Anotto*, *Roucou*), einem stark riechenden Farbstoff, der durch Kneten der Saamen von *Bixa Orellana* und *Metella tinctoria* mit Wasser aufgeschlemmt gewonnen wird. Man trocknet den Orlean, zieht ihn mit Alkohol aus und behandelt die zur Trockne verdampfte braungelbe Lösung mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der Farbstoff als eine rothbraune, weiche, klebrige, in der Wärme schmelzende, in der Kälte nicht spröde werdende Masse zurück. Er ist schwerer als Wasser und darin nur wenig löslich. Auch durch Ausziehen des Orlean mit kaustischem Kali, wodurch man eine dunkelrothe Flüssigkeit erhält, und durch Uebersättigen dieser mit Säure wird der Farbstoff mit pomeranzengelber Farbe gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird er zuerst blau, dann grün, zuletzt violett. Salpetersäure verändert ihn bei Verdünnung in der Kälte nicht. Wird aber nur wenig concentrirte Säure zugesetzt, so wird das Gemenge zuerst grün, dann gelb und detonirt sehr leicht beim Erhitzen. Fette und flüchtige Oele färben sich rothgelb durch Orlean. — *Chevreul* fand zwei Farbstoffe darin; der eine ist gelb, in Wasser, Alkohol und wenig in Aether löslich und färbt mit Alaun gebeitzte Zeuge gelb. Der andere ist roth, wenig löslich in Wasser, leichtlöslich dagegen in Aether und Alkohol mit orangerother Farbe.

*Carotin.* Der aus den Möhren (*Daucus Carota*) zu erhaltende Farbstoff. Man zieht die getrockneten Möhren, oder das durch Erhitzen des frisch ausgeprefsten Saftes erhaltene Coagulum mit Aether aus, der den Farbstoff und fettes Oel aufnimmt. Nach dem Verdunsten der Lösung behandelt man den Rückstand mit kaustischem Ammoniak, wodurch das meiste Oel entfernt wird. Das zurückgebliebene Carotin wird wieder in Aether gelöst, dem man etwas Alkohol zusetzt. Beim freiwilligen Verdampfen schiefst das Carotin in kleinen, rubinrothen, unter dem Mikroskope als 4seitige Tafeln erkennbaren Kristallen an. Man legt es auf Löschpapier und wäscht das noch anhängende Oel mit Ammoniak ab. So gereinigt erhält es sich sehr lange unverändert, selbst im Sonnenlicht. Es hat weder Geschmack noch Geruch, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist nicht flüchtig und unlöslich in Wasser. Von wasserfreiem Alkohol wird es in geringer Menge gelöst, von Aether nur bei Gegenwart von fettem Oele, was seine Auflösung begünstigt. Die Fette lösen es sehr leicht und färben sich dadurch schön gelb; diese Farbe wird jedoch sehr schnell durch den Einflufs des Lichtes oder das Ranzigwerden des Oele zerstört, weshalb es auch nur aus frischgetrockneten Möhren erhalten werden kann. Essigsäure und Alkalien lösen es nicht auf (*Wackenroder*).

Noch mehrere Pflanzentheile, wie die gelbe Rinde von *Faulbaum*

(*Rhamnus frangula*), Wollblumen (*Verbascum Thapsus*), Narcissen, Hagenbutten u. s. w. verdanken ihre Farbe harzigem Farbstoff.

*Rhabarbergelb, Rhabarberstoff, Rhabarber-Bitter, Rhabarbarin, Rhabarbersäure* und *Rhein.* Findet sich in den Wurzeln der verschiedenen Rheumarten zugleich mit Gerbestoff. Rein wird es erhalten durch Ausziehen der Wurzel mit kaltem Weingeist. Das Extract wird zur Trockne verdampft, dann so lange mit Wasser versetzt, als eine Trübung entsteht. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann in heifsem gelöst, aus dem er beim Erkalten wieder niederfällt; hierauf in absolutem Alkohol gelöst, dieser abdestillirt und der vollkommen getrocknete Rückstand mit reinem Aether ausgezogen, bis dieser nicht mehr gelb gefärbt wird. Auch kann man das weingeistige Extract der Wurzel mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzen, als ein schnell zusammenballender, dunkler Niederschlag entsteht. Wenn man mehr Säure zusetzt, so wird er gelb, pulvrig und enthält viel Gerbestoff. Oder man versetzt die trübe wässerige Auflösung des Extractes zuerst mit Ammoniak, so lange ein dunkelrother Niederschlag entsteht, vertheilt diesen in wenig Wasser und setzt so viel Schwefelsäure zu, dafs die rothe Färbung verschwindet. Die auf die eine oder andere Art dargestellte Substanz wird, wie die aus der Lösung in heifsem Wasser gefällte, mit Alkohol und Aether behandelt.

Das Rhabarbergelb kristallisirt aus seiner alkoholischen und ätherischen Lösung körnig, mit orangegelber Farbe; trocken ist es geruchlos, feucht riecht es wie Rhabarber; in kaltem Wasser ist das reine wenig löslich, mehr in warmem, woraus es sich extractartig absetzt. Auch in Weingeist ist es in der Kälte schwer löslich, es erfordert 350 Theile desselben. Die Lösungen schmecken widerlich bitter, reagiren schwach sauer. Eisenchlorid färbt die spirituöse Lösung braun, Bleizucker färbt sie rothgelb, nach einiger Zeit bildet sich ein hellrother Niederschlag. In Alkalien ist das Rhabarbarin mit violetter Farbe löslich. Durch Alaun wird diese Lösung vollständig entfärbt unter Bildung eines schönen, rothen, in Wasser gänzlich unlöslichen Niederschlags.

Bei gelinder Hitze schmilzt das Rhabarbarin und läfst sich zum grofsen Theil unzersetzt sublimiren. (*Geiger.*)

*Dulk* glaubt, dafs diefs Rhabarbarin ein verändertes Produkt und nicht als solches in der Wurzel enthalten sey. Er zieht deshalb diese mit einer ammoniakalischen Flüssigkeit aus, digerirt die Lösung mit kohlensaurem Baryt, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist und Eisensalze nicht mehr grün gefällt werden. Darauf wird die barythaltige Flüssigkeit filtrirt, mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt und damit zur Trockne verdampft, mit weingeistiger Ammoniakflüssigkeit übergossen, filtrirt, mit basisch essigsaurem Bleioxid gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen erhält man eine hygroskopische, röthlich gelbe, mit Kristallen untermengte Masse, die *Dulk* für den reinen Rhabarberstoff hält und *Rhein* nennt. Die Analysen der Substanz selbst und ihrer Barytverbindung, von *Brandes* angestellt, haben jedoch unvereinbare Resultate gegeben, und die ganze Arbeit verdient wiederholt zu werden.

*Rumicin.* (Entdeckt von *Geiger.*) Es ist in der Wurzel von *Rumex patientia* enthalten; wird daraus ganz auf gleiche Weise wie Rhabarbarin aus der Rhabarberwurzel gewonnen, und kommt in seinen Eigenschaften mit diesem fast ganz überein, so dafs es wahrscheinlich damit identisch ist.

*Rhaponticin.* (Entdeckt von *Hornemann.*) Es ist in der Wurzel von *Rheum rhaponticum* enthalten. Das wässerige Extract wird so lange mit Wasser vermischt, als sich ein gelber Niederschlag bildet, der mit kaltem Wasser und Weingeist gewaschen und in kochendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten kristallisirt das Rhaponticin. — Es ist ein gelbes, glänzendes, kristallinisches Pulver, geschmack- und geruchlos; wenig löslich in Wasser und kaltem Weingeist, es wird leicht von kochendem Alkohol, Aether und Alkalien gelöst. Salpetersaures Queck-

silberoxidul, Chlorplatin und -Gold fällen seine weingeistige Lösung. Es soll Stickstoff enthalten.

*Waugelb, Luteolin.* In allen Theilen des Wau (*Reseda Luteola L.*) enthalten, wodurch die wässerige Abkochung der Pflanze eine gelbe, bei Verdünnung grüngelbe Farbe erhält. Säuren machen die Farbe blasser, durch Alkalien und viele Neutralsalze wird sie dunkler. Mit Alaun, Zinnchlorür und essigsaurem Bleioxid giebt die Abkochung schön gelbe Niederschläge, mit Eisenvitriol einen schwarzgrauen und mit Kupfervitriol einen grünbraunen Niederschlag. Das von *Chevreul* zuerst dargestellte *Luteolin* ist sublimirbar und kristallisirt dabei in gelben Nadeln. In Wasser ist es mit blafsgelber Farbe löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Es verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Die Kaliverbindung ist goldgelb, wird aber an der Luft bald grüngelb und dann rothbraun. — Aus diesem Farbstoff, sowie aus Gelbholz- und Quercitrongelb, wird das sogenannte *Schüttgelb* dargestellt, indem man die Abkochungen so lange mit geschlämmter Kreide und Alaunlösung vermischt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist.

*Quercitrongelb, Quercitrin, Quercitronsäure.* — Von *Chevreul* aus der Rinde von *Quercus nigra L.* (*Quercus tinctoria Mich.*) dargestellt; von *Bolley* näher untersucht. Formel: $C_{16} H_{16} O_9 + aq.$ (*Bolley.*) — Durch Ausziehen der gepulverten Rinde in einem Verdrängungsapparate mit Weingeist von 0,84 spec. Gew., Fällung des Gerbstoffs mit Leim oder nicht zu viel Kalk und Verdampfen des Filtrats zu erhalten. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist, Zusatz von Wasser und Verdampfen wird der Farbstoff gereinigt. — Schwefel- oder chromgelbes, zum Theil kristallinisches Pulver, geruchlos, schwach bitter, löslich in 400 Th. kochendem Wasser, in 4—5 Th. absolutem Alkohol. An der Luft unveränderlich; die Lösung färbt sich nach und nach braunroth. Liefert bei der trockenen Destillation, unter Rücklassung von Kohle, ein flüssiges gelbes, bald erstarrendes Sublimat; mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt Ameisensäure. Die Auflösung reagirt sauer, neutralisirt Barytwasser vollkommen, beim Verdampfen wird die Säure aber verändert. Das durch Fällung der weingeistigen Lösung der Quercitronsäure mit weingeistiger Bleizuckerlösung erhaltene gelbe Bleisalz hat die Formel $C_{16} H_{16} O_9 + PbO$. (*Bolley.*)

*Gelbholzgelb, Morin.* Im Holz von *Brousonettia* seu *Morus tinctoria* enthalten, neuerlichst ebenfalls von *Chevreul* rein dargestellt, durch Ausziehen des Holzes mit Wasser, Verdampfen des Auszugs, bis er beim Erkalten Kristalle bildet, Lösen dieser Kristalle in Aether und Verdampfen zu erhalten. — Gelbe, kurze, zusammengehäufte Nadeln von bitterm (?) Geschmack, die mit Kalkwasser gebräuntes Curcumapapier wieder gelb machen, wenig löslich in Wasser, selbst in kochendem, die concentrirte Lösung läfst beim Erkalten kristallinische Flocken fallen, leichter löslich in Alkohol und noch löslicher in Aether, aus diesen Lösungen kristallisirt es leicht beim Verdampfen. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt schmilzt es und es destillirt eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu rothgelben Nadeln anschiefst, welche schwefelsaures Eisenoxid grün färben, ferner destillirt Wasser, brenzliches Oel und Gasarten, unter Rücklassung von sehr wenig Kohle. Kochende Salpetersäure verwandelt es in Kleesäure, concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünlich orangegelber Farbe auf. An der Luft wird die wässerige Lösung roth, auch Salpetersäure färbt sie röthlich unter Trübung, concentrirte Schwefelsäure, so wie Alkalien erhöhen die gelbe Farbe der Lösung ohne Trübung, Alaunlösung färbt sie grünlichgelb, schwefelsaures Eisenoxid fällt sie grün. — Aufser dem beschriebenen Morin erhält man aus Gelbholz auch manchmal blässere Kristalle, *weifses Morin*, das etwas abweichende Eigenschaften hat, namentlich wird es durch schwefelsaures Eisenoxid nicht grün, sondern granatroth gefärbt.

*Visetgelb*, aus dem *Visetholz* (von *Rhus Cotinus L.*) zu erhalten. Ist wahrscheinlich ebenfalls kristallisirbar. Wird aber meistens als ein orangegelber, ins Grünliche stechender Firnifs erhalten, von adstringirendem

Geschmack, löst sich leicht in Wasser, concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangerother, ins Braune gehender Farbe. Die wässerige Lösung färbt sich mit Kalilauge schön purpurn, später in rothgelb übergehend, ähnlich verhalten sich Barytwasser und Ammoniak; Alaun und Zinnsolution erhöhen die gelbe Farbe der wässerigen Lösung, essigsaures Bleioxid und Kupferoxid schlagen rothe Flocken daraus nieder, Eisenoxid färbt sie olivengrün mit braunem Niederschlag. Alaunte Wolle nimmt eine schöne Orangefarbe mit einem Stich ins Grünliche an.

*Saflorgelb.* Durch Ausziehen des *Saflors* (*Carthamus tinctorius*) mit Wasser zu erhalten. Digerirt man das Extract mit Weingeist, verdampft den Auszug und wiederholt diese Operation, zuletzt mit Aether-Weingeist, so erhält man die Farbe reiner. Eine weiche, dunkel braungelbe Masse von stechend salzigem und bitterm Geschmack, leicht löslich in Wasser (der auf angegebene Art gereinigte Farbstoff ist aber nur theilweise in Wasser löslich), die Lösung reagirt schwach sauer (der in Wasser unlösliche schmierige Theil ist in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt nicht sauer; Wasser trübt die geistige Lösung stark hellgelb flockig); Säuren entfärben die Lösung etwas, Alkalien verdunkeln sie in rothgelb, salzsaures Eisenoxid verdunkelt sie stark (die geistige Lösung des reinern Farbstoffs nicht), Zinnsolution und Bleizuckerlösung fällen sie gelb, Kupfervitriol olivengrün. — Diese Farbe ist übrigens noch nicht rein, sie enthält fettige und andere Theile. Das reinste Saflorgelb kennt man noch nicht.

*Datiscagelb.* In den Blättern und jungen Stengeln von *Datisca cannabina* enthalten. Eine braungelbe durchscheinende Masse von bitterm Geschmack, leichtlöslich in Wasser, die gelbe Lösung wird durch Säuren blässer, durch Alkalien dunkler gefärbt, Alaun färbt sie lebhaft gelb, Bleizucker fällt sie nicht, aber Quecksilbersalz fällt sie. In Weingeist ist es schwerlöslich; alauntes Wollenzeug wird davon dauerhaft gelb gefärbt.

Aehnliche Farben enthalten die *Narcissen* (*Narcissus Pseudo-Narcissus*), die *Galläpfel*, der *Färbeginster* (*Genista tinctoria*), *Scharte* (*Serratula tinctoria*), die *Birkenblätter* (von *Betula alba*) und andere Pflanzen.

*Rhamnusgelb.* In den nicht völlig reifen Früchten von *Kreutzdorn* (*Rhamnus Cathartica*), *Färberdorn* (*Rhamnus infectoria*) und andern Rhamnusarten enthalten. — Grünlichgelbe Masse, von sehr bitterm ekelhaften Geschmack. Leicht löslich in Wasser; Alkalien färben den Saft bräunlich, Alaunlösung bewirkt darin einen gelben Niederschlag, Zinnsolution und Bleizucker fällen den Saft gelb, salzsaures Eisenoxid verdunkelt ihn stark ohne Fällung. — Der Farbstoff soll nach *Chevreul* im reinen Zustande in der Wärme flüchtig seyn. — Färbt Zeuge dauerhaft gelb.

*Safrangelb, Polychroit.* Hauptbestandtheil des *Safrans* (*Crocus sativus*). Durch Ausziehen des wässerigen Extracts mit Weingeist zu erhalten. Dunkelbraunrothgelbe, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse, fast unlöslich in Aether und Oelen, von schwachem Honiggeruch und bitterm Safrangeschmack. Die an den Glaswänden verbreitete wässerige Lösung färbt Vitriolöl dunkelblau, dann braun; Salpetersäure grün, in andere Farben übergehend. — Nach *Henry* ist diese Substanz noch öl- und säurehaltig. Das davon durch Aether oder Alkalien befreite Safrangelb ist in Masse scharlachroth, geruchlos, wenig bitter, sehr schwerlöslich in Wasser mit gelber Farbe, leichtlöslich in Weingeist mit rothgelber Farbe, auch in Aether, den ätherischen und fetten Oelen löslich. Alkalien lösen es leicht, die Lösung wird durch Säuren gefällt. Sonst verhält es sich wie oben angegeben; wird aber sehr schnell durch Licht zerstört.

*Gelber Farbstoff* von *Lichen parietinus.* Wird nach *Schrader* durch Ausziehen dieser Pflanze mit kochendem Alkohol erhalten, indem er aus der Lösung beim Erkalten in langen glänzenden Blättchen kristallisirt, welche sich zusammenkneten lassen, in der Wärme leicht schmelzen und beim Erkalten zu einer schwer pulverisirbaren Masse gestehen. Er ist in

Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge. Nach *Herberger* ist er theilweise unverändert sublimirbar, wird von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe gelöst, die sich bald in blutroth verändert. Die alkalische Lösung ist anfangs ebenfalls carminroth, wird aber bald violett; Säuren scheiden den Farbstoff in gelben Flocken daraus ab. Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen ihn mit gelber Farbe. Zinnoxidul und Bleioxid geben damit gelbe Niederschläge. Wird der gelbe Farbstoff lange mit Wasser gekocht, so löst sich ein Theil darin, der beim Erkalten roth und kristallinisch niederfällt, in kaltem Wasser unlöslich ist, dagegen leicht von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen gelöst wird. Schwefelsäure, kaustische und kohlensaure Alkalien lösen ihn mit rother Farbe, und Zinnoxidul und Bleioxid geben röthliche Verbindungen damit. Die Flechte enthält $3\frac{1}{2}$ pCt. Farbstoff, welcher $\frac{1}{7}$ rothen enthält.

*Spiräain.* Gelber Farbstoff, aus den Blumen von *Spiraea ulmaria* durch Ausziehen mit Aether zu erhalten. Aus der ätherischen Lösung wird es durch Wasser gefällt, dann in Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten beigemengtes Fett abscheidet. Durch Verdunsten erhält man das Spiräain. Um es vollkommen rein darzustellen, mufs die Lösung in Weingeist mehrmals wiederholt werden. Es stellt so ein gelbes kristallinisches Pulver dar, welches in Wasser unlöslich, leichtlöslich aber in Aether und Alkohol ist. Im concentrirten Zustande sind diese Lösungen dunkelgrün, im verdünnten gelb und röthen schwach Lackmus. Kaustische Alkalien lösen es mit gelber Farbe, beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali treibt es die Kohlensäure aus; durch Neutralisation mit starken Säuren wird es wieder unverändert gefällt. Die alkalischen Lösungen bräunen und zersetzen sich an der Luft. Durch Barytwasser, schwefelsaure Thonerde und Brechweinstein wird die weingeistige Lösung des Spiräain's gelb gefällt, durch Bleizucker entsteht ein carminrother Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird. Eisenoxidulsalze fällen es dunkelgrün, Eisenoxidsalze schwarz, Zinkoxidsalze mit wenig Ammoniak versetzt geben einen gelben Niederschlag, der in mehr Ammoniak löslich ist. Die Verbindung mit Kupferoxid ist grasgrün. Salpetersaures Silber fällt die weingeistige Lösung nur bei Zusatz von Ammoniak, worin der entstehende schwarze Niederschlag unlöslich ist. Salpetersaures Quecksilberoxidul giebt zuerst einen gelbbraunen, bald dunkelbraun werdenden Niederschlag. Sublimat, Chlorgold und Chlorplatin fällen die Lösung nicht. — *Löwig* und *Weidmann* fanden das Spiraeain bestehend aus 59,94 Kohlenstoff, 5,14 Wasserstoff und 34,92 Sauerstoff, wornach sie die Formel $C_{15}\ H_{16}\ O_7$ berechnen, was aber einen bedeutend geringeren Kohlenstoffgehalt voraussetzt, als durch die Versuche gefunden wurde. Die durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Spiraeain's vermittelst in Weingeist gelöstem Bleizucker erhaltene Bleiverbindung ist nach der Formel $C_{15}\ H_{16}\ O_7 + 2PbO$ zusammengesetzt. — In höherer Temperatur wird das Spiraeain zersetzt. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Wärme mit rother Farbe gelöst und erst durch längeres Kochen verändert, ohne jedoch Kleesäure zu bilden. Mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt entsteht Ameisensäure und Kohlensäure. Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung und es kann durch Wasser wieder unverändert daraus geschieden werden. Salzsäure wirkt nicht darauf. Brom zersetzt es unter Bildung von viel Bromwasserstoffsäure und einer rothen eigenthümlichen, aus mehreren Verbindungen bestehenden Masse. (*Löwig* und *Weidmann.*)

*Chelidoxanthin.* Gelber, in der Wurzel, Kraut und Blüthe von *Chelidonium majus* enthaltener Bitterstoff. — Bildet undeutliche Nadeln, meist eine gelbe, bröckliche, in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem lösliche Masse; unlöslich in Aether, leicht löslich in wasserhaltigem Alkohol. Die Lösungen sind intensiv gelb, schmecken aufserordentlich bitter und werden durch Säuren und Alkalien nicht verändert. Die wässerige Auflösung wird durch Gallustinctur gefällt. (*Probst.*) — S. Annal. der Pharm. Bd. XXIX. S. 128.

*Blattgelb, Xanthophyll.* Man erhält es aus den im Herbste gelbgewordenen Blättern durch Ausziehen mit Alkohol, den man alsdann bis auf $\frac{1}{6}$ abdestillirt. Aus dem Rückstand setzt sich eine körnige Substanz ab, von der man noch mehr bei der vollkommnen Abdestillation des Alkohols erhält. Es ist das Blattgelb gemischt mit einem flüssigen und einem festen Fett, die man zum Theil durch Verseifen und Behandeln mit kaltem Alkohol, jedoch nicht vollständig, von dem Blattgelb trennen kann. Es entsteht wahrscheinlich aus dem Chlorophyll, dieses kann aber auf keine Weise daraus wieder dargestellt werden.

## 2) *Rother Farbstoff.*

*Drachenblut (Sanguis Draconis)*, im reinsten Zustande *Draconin* genannt. Aus *Calamus petraeus Lour* und anderen Calamus-Arten, ferner *Dracaena Draco* und *Pterocarpus Draco* zu erhalten. — In Masse rothbraun, mattglänzend, spröde, leicht pulverisirbar, ein hochrothes Pulver gebend; leicht schmelzbar in gelinder Wärme. Es kommen mehrere Sorten im Handel vor. Geschmack- und geruchlos, beim Erhitzen verbreitet es aber schwachen Benzoegeruch; von 1,196 spec. Gewicht; in Wasser unlöslich. Löst sich leicht in Weingeist, Aether und Oelen; auch Alkalien lösen es auf mit violetter Farbe; Essigsäure löst es ebenfalls, Vitriolöl verkohlt es. Soll etwas Benzoesäure enthalten. — Wird zu Zahnpulver u. s. w. verwendet. Dient in der Färberei und Malerei, zu Firnissen etc.

*Sandelroth (Santalin).* Aus *rothem Sandelholz* (von *Pterocarpus santalinus*) mit Weingeist zu erhalten. Dunkelrothes, in Masse zum Theil glänzend grün erscheinendes, dem vorhergehenden ähnliches Farbharz, geschmacklos, bei 80° R. schmelzbar; unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkalien; starke Mineralsäuren fällen die Lösung. Auch in Essigsäure, so wie in Weingeist und Aether leichtlöslich; die geistige Lösung wird durch Zinnsolution purpurfarben, durch Bleizucker violett gefällt; die ätherische Lösung ist gelb, färbt sich aber beim Verdampfen an der Luft (nicht bei Luftausschlufs) schön purpurroth. Von ätherischen Oelen lösen es besonders die sauerstoffreichen, die sauerstofffreien sind ohne Wirkung darauf, ähnlich verhalten sich die fetten Oele; *Voget.* — Nach *Pelletier* besteht es aus 75,03 Kohlenstoff, 6,37 Wasserstoff und 18,6 Sauerstoff.

*Rother Farbstoff der falschen Alkanna, Anchusasäure; Pelletier* (von *Anchusa tinctoria L.*). Durch Ausziehen mit Aether oder durch Ausziehen der mit Wasser vorher erschöpften Wurzel mit kohlensauren Alkalien und Fällen der alkalischen Auflösung mit einer Säure zu erhalten. Dunkel braunrothe, feste, leicht schmelzbare Masse; geschmack- und geruchlos. Bei vorsichtigem Erhitzen mit violetten, den Ioddämpfen ähnlichen, stechend riechenden Dämpfen zum Theil flüchtig. Unlöslich in Wasser. In Alkalien mit blauer Farbe löslich. Reagens auf Alkalien. Die alkalischen Lösungen, selbst die Verbindung mit Magnesia, sind in Weingeist und Aether löslich. Säuren stellen die rothe Farbe der alkalischen Verbindungen wieder her. Leichtlöslich in Weingeist (die mit Wasser vermischte Lösung färbt sich an der Luft blau). Zinnsolution fällt die Lösung carmoisinroth, Bleizucker blau, Eisenvitriol violett. Auch sehr leichtlöslich in Aether, ätherischen und fetten Oelen. — Enthält nach *Pelletier* in 100 Th. 71,178 Kohlenstoff, 6,826 Wasserstoff und 21,996 Sauerstoff. — Ueber den Farbstoff der *orientalischen Alkanna, Al henna* (von *Lawsonia inermis*), s. Journal de pharmacie, Août 1824, p. 405, und Magaz. für Pharmac. Bd. 8. S. 180.

*Johanniskrautroth, Hypericumroth.* Aus den Blüthen, wohl auch den Früchten von *Hypericum perforatum* mit Weingeist zu erhalten. Eine dunkelrothe, harzglänzende, in dünnen Lagen durchscheinende glänzende weiche, klebende, leicht schmelzbare, weichharzähnliche Substanz, die einen starken kamillenähnlichen Geruch (von ätherischem Oel herrührend?) verbreitet und etwas scharf, gelinde aromatisch, schmeckt; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichtlöslich in Alkohol, Aether und äthe-

rischen Oelen, unlöslich in fetten Oelen bei gewöhnlicher Temperatur, aber löslich beim Erhitzen mit denselben, ferner löslich in reinen Alkalien mit grüner Farbe, in der concentrirten Lösung erscheint aber die Farbe bei zurückfallendem Lichte roth. Mit erdigen Alkalien und schweren Metalloxiden bildet es meistens gelbe Niederschläge, verhält sich also auch gegen Basen gleichsam als Säure. Soll, innerlich genommen, in einer Dosis von 2—10 Gran starken Hunger erregen (?!); *Buchner*. Dieses Roth ist in dem officinellen Ol. Hyperici enthalten.

*Saflorroth, Carthamin, Carthaminsäure; Döbereiner.* Aus *Saflor* (von *Carthamus tinctorius*) zu erhalten. Man zieht die Blumen mit kaltem Wasser aus, dem wenig Essig zugesetzt wird, so lange sich dieses durch Saflorgelb (S. 1089) gelb färbt, zieht sie dann mit verdünntem wässerigen kohlensauren Natron aus, legt in die Lösung Baumwollenzeug, schlägt mit Citronensaft nieder, zieht das gefärbte Zeug durch kaltes Wasser, löst den Farbstoff wieder mit kohlensaurer Natronlösung auf, und schlägt ihn mit Citronensaft nieder. Durch Abgiefsen, Filtriren und Trocknen erhält man das reine Carthamin. (Nach *Berzelius* ist das Binden an Zeug unnöthig, und man erhält aus der alkalischen Lösung durch Niederschlagen mit *reiner* Citronensäure sogleich sehr schönes Carthamin.) — Eine feste pulverige Substanz, in Masse auf der Oberfläche schön grün, metallglänzend schimmernd; in dünnen Lagen ausgebreitet schön purpurroth; röthet feuchtes Lackmus. Unlöslich in Wasser und Säuren, leichtlöslich in Alkalien; damit eine farblose oder gelbe Auflösung bildend, welche nach *Döbereiner* zum Theil kristallisirbar ist. Durch Säuren mit rosenrother Farbe fällbar. Verhält sich also wie eine Säure. Seidenzeug u. s. w. färbt es schön rosenroth; diese Farbe wird im Sonnenlichte leicht gebleicht. In Weingeist etwas schwerlöslich; noch schwerer löslich in Aether. — Dient zum Rosenrothfärben; auch als feine Malerfarbe, Schminke u. s. w. (*Rouge végetale*).

*Chica.* So nennt man zinnoberrothe Kuchen, einer harzigen Farbe, die aus den durch Trocknen rothgewordenen Blättern der *Bignonia Chica Humb.* in Südamerika erhalten wird. Dient zum Färben der Zeuge. Die Indianer färben sich damit die Haut. (Vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 11. S. 49.)

*Krapproth.* Der Färbestoff der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*, Färberröthe) ist der Gegenstand der Untersuchung mehrerer Chemiker gewesen; sie enthält mehrere Farbstoffe, die nur äufserst schwierig von einander zu trennen sind, weshalb die meisten nur Gemenge untersuchten. *Kuhlmann*, *Robiquet* und *Colin*, *Gaultier de Glaubry* und *Persoz*, zuletzt *Runge*, haben sich damit beschäftigt. Die beste Sorte Färberröthe wird in Kleinasien gezogen, und die levantische, dort unter dem Namen *Lizzari* oder *Alizzari* bekannt, ist daher die geschätzteste. Doch auch im südlichen Europa wird sie häufig kultivirt. Man trennt von der Wurzel die kleinen Fasern und die äufserste Haut, was Mullkrapp oder Krappkleie genannt wird, eben so wie die Marksubstanz, die man Korkkrapp nennt. Das zerstofsene Holz der Wurzel kommt unter dem Namen *ächter Krapp* in den Handel. Die frische Wurzel ist gelb, beim Aufbewahren wird sie roth, durch das Alter braunroth und enthält dann keinen rothen Farbstoff mehr. *Runge* hat daraus fünf Farbstoffe, drei in Wasser unlösliche, rothe, einen in Wasser löslichen, gelben und einen unlöslichen, braunen geschieden. Er nennt die drei rothen Farbstoffe: *Krapp-Purpur*, *Krapp-Roth* und *Krapp-Orange* und beschreibt ihre Darstellung folgendermafsen:

1) *Krapppurpur.* Die Wurzel wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, dann mit concentrirter Alaunlösung ausgekocht. Beim Erkalten der siedendheifs filtrirten Lösung scheidet sich eine rothbraune Substanz ab, die man von der klaren rothen Flüssigkeit trennt. Diese wird mit Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Tagen hat sich hierdurch ein rother Niederschlag vollständig geschieden, der von 10 Pfund Wurzeln nur ein Loth beträgt. Man wascht ihn mit Wasser ab, zieht durch Salzsäure die Thonerde aus und löst ihn alsdann in Alkohol, woraus er sich als kristallinisches Pulver mit pomeranzenrother Farbe absetzt. Beim Erhitzen schmilzt

der Krapppurpur, verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt, ohne dafs das Sublimat irgend kristallinisch erscheint. Er ist in kaltem Wasser wenig, mehr in kochendem löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser getrübt. Verdünnte Säuren lösen ihn in der Wärme mit gelber Farbe, beim Erkalten scheidet er sich in orangegelben Flocken aus. Von Alkalien wird er mit hochrother Farbe gelöst. Er hat eine so grofse Verwandtschaft zum Kalk, dafs wenn seine Lösung mit Kreide gekocht wird, aller Farbstoff sich damit verbindet.

2) *Krapproth.* Es macht den Hauptbestandtheil der sich aus der heifsen Alaunabkochung absetzenden Masse aus. Von dem eingemengten Krapppurpur scheidet man es durch Auskochen mit Salzsäure, Lösen in Alkohol, Fällung aus dieser Lösung mit starker Alaunsolution, so oft diese noch rothgefärbt bleibt, und Umkristallisiren in Aether, aus dem es als ein kristallinisches, braungelbes Pulver erhalten wird. Es schmilzt in der Wärme zu einer orangefarbenen Flüssigkeit und sublimirt in glänzend orangefarbenen Nadeln mit Hinterlassung von Kohle, die sich alsdann unzersetzt verflüchtigen lassen. Es ist in kochendem Wasser löslich und fällt beim Erkalten daraus in Flocken nieder. In Alkohol und Aether ist es mit rothgelber Farbe löslich. Von Säuren wird es gelb. Ammoniak löst es mit Purpurfarbe, Kali mit veilchenblauer, ebenso Kalkwasser. Das Krapproth ist der eigentliche Farbstoff des sogenannten Türkischroth.

3) *Krapporange.* Man wäscht die Wurzel mit Wasser gut ab, digerirt sie mit lauwarmem Wasser und seiht die Flüssigkeit durch Mousselin. Nach mehrstündiger Ruhe setzt sich der Farbstoff in schillernden Kristallblättchen ab, die man in kochendem Alkohol löst, aus dem sie beim Erkalten niederfallen. Man wascht sie alsdann mit kaltem Spiritus ab, bis eine Probe sich in Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löst. Das Krapporange ist ein gelbes Pulver, welches zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt und gelbe Dämpfe bildet, die sich zu einer gelbbraunen Masse verdichten. Selbst von kochendem Wasser wird es nur wenig gelöst, ebenso von kaltem Alkohol, leichter von heifsem Alkohol und von Aether. Ammoniak löst es mit rothbrauner, Kali mit rosenrother Farbe.

Diese drei Farbstoffe zusammen oder theilweise getrennt, geben die verschiedenen Nüancen für die mit Krapp gefärbten Zeuge. Der von *Persoz* und *Gaultier de Glaubry* dargestellte Farbstoff enthielt alle drei gemengt. *Robiquet's Alizarin* ist vorzüglich Krapproth, doch nicht frei von den beiden andern, da sie alle sublimirbar sind. Diese Farbstoffe sind leichtlöslich in Eiweifs, beim Coaguliren dieses durch Hitze bleiben sie damit verbunden. Chlorcalciumsolution fällt das gefärbte Eiweifs. Wird seine Lösung mit phosphorsaurem Ammoniak und hierauf mit Chlorcalcium versetzt, so wird der ganze Farbstoffgehalt, verbunden mit phosphorsaurem Kalk und wenig Eiweifs, gefällt. Durch Urin wird der Farbstoff der Färberröthe leicht gelöst. Milch färbt sich damit gelb, und rothgefärbter coagulirter Käse setzt sich ab. Auf der leichten Löslichkeit der Krappfarben in eiweifshaltigen Flüssigkeiten und auf ihrer noch gröfseren Verwandtschaft zum phosphorsauren Kalke beruht es, dafs die Knochen von Thieren, die längere Zeit mit Krapp gefüttert werden, sich allmählig roth färben. Wenn das Thier wieder andere Nahrung erhält, so verschwindet die Farbe mit der Zeit wieder.

*Krappgelb (Xanthin)* wird erhalten, wenn man die Wurzel kalt mit Wasser auszieht, die Lösung mit Kalkwasser fällt, den Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wodurch Krappgelb und essigsaurer Kalk gelöst wird. Man verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Diese Lösung wird mit Bleizucker gefällt, der einen scharlachrothen Niederschlag bildet, den man durch Schwefelwasserstoff zersetzt; man erhält eine schön gelbe Lösung von Krappgelb.

Das *Krappbraun* ist eine in Wasser und Alkohol unlösliche, durch Alkali ausziehbare Substanz. Aus dieser Lösung wird sie durch Uebersättigung mit einer Säure gefällt. Zum Färben ist diese Substanz nicht anwendbar (*Runge*).

Es ist erwähnt worden, dafs die frische Krappwurzel gelb und nicht roth ist, und dafs sich die reiche rothe Farbe in ihr erst unter gewissen Umständen bildet, durch eine Art von Gährung, oder vielleicht richtiger Verwesung, Oxidation, denn der Luftzutritt hat einen entschiedenen Einflufs darauf. Dieser Vorgang ist so gut wie nicht ermittelt und es ist hiernach nicht unwahrscheinlich, dafs alle die verschiedenen Farbstoffe im Krapp, der gelbe sowohl wie der rothe, Modificationen eines und desselben Körpers sind.

So erhält man z. B. aus allen Farbstoffen des Krapps, nach irgend einer Methode dargestellt, wenn sie trocken mit Vorsicht erhitzt werden, gelbe oder gelbrothe lange Nadeln, welche auf Zeugen sich mit allen Farb-Nüancen in Roth befestigen lassen, und diese gefärbten Stoffe sind eben so dauerhaft am Licht, wie die mit dem Krapp erhaltenen (*Robiquet*). *Robiquet* und *Colin*, welche diese Art von Sublimation des Krappfarbstoffes zuerst beobachteten, gaben ihm den Namen *Alizarin*, und führen zu seiner Darstellung folgende Methode an.

Gepulverter Krapp wird mit 3 bis 4 Theilen Wasser kalt 10 Minuten macerirt, ausgeprefst und kolirt, die Kolatur wird bald gallertartig; man läfst sie auf einem Filter abtröpfeln und behandelt sie, halbtrocken, kochend mit absolutem Alkohol, bis sich dieser nicht mehr färbt; der Weingeist wird bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, der Rückstand mit etwas Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, wo sich gelbe Flocken absondern, welche wohl mit Wasser gewaschen, getrocknet und vorsichtig in einem Sublimirapparat erhitzt werden, wo das Alizarin aufsteigt. *Zennek* macerirt Krapppulver mit kaltem Wasser, bringt den vom Auszug befreiten Rückstand mit etwas Wasser und Hefe in Gährung, behandelt den von der Flüssigkeit durch Auspressen befreiten Rückstand mit Alkohol, destillirt den Auszug auf $\frac{1}{4}$ ab, versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und sublimirt den erhaltenen flockigen rothbraunen Niederschlag in mäfsiger Wärme. Oder er zieht Krapppulver unmittelbar, oder nachdem es mit kaltem Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, mit Aether aus und sublimirt den durch Destillation vom Aether befreiten Rückstand des Auszugs (*Poggendorffs* Annalen Bd. 13. S. 375). — Das so erhaltene *Alizarin* bildet durchsichtige, rothgelbe, stark glänzende, oft mehrere Linien lange, nadelförmige Kristalle; ist geschmack- und geruchlos (nach *Zennek* schmeckt es bitterlich sauer) und läfst sich sublimiren; in kaltem Wasser wenig, in heifsem mehr löslich, die Lösung ist rosenroth; in Alkohol und Aether nach *Colin* und *Robiquet* leicht-, nach *Zennek* schwerlöslich; die weingeistige Lösung ist rosenroth, die ätherische goldgelb, die Lösungen reagiren nach *Zennek* sauer; in Alkalien auch leicht auflöslich, die Auflösungen sind violett oder blau, und werden beim Verdünnen roth; diese Auflösungen werden durch Säuren gefällt, durch schweflige Säure rostgelb, diese Niederschläge lösen sich in überschüssigem Ammoniak wieder mit dunkelrother Farbe; Alaun schlägt, in Verbindung mit etwas Kali, aus der wässerigen Lösung einen rosenfarbenen Lack nieder. Nach *Köchlin* ist das *Robiquet-Colin'sche* Alizarin ein durch Krapproth gefärbtes Harz, welches im reinen Zustande gelblichweifse Nadeln beim Sublimiren bildet, die sich nicht färben mit Alkalien u. s. w. (Magaz. für Pharmac. Bd. 21. S. 51); hiergegen sprechen aber die spätern Versuche von *Zennek* (s. o.) und *L. Gmelin*, welcher aus reinem Krapplack (s. u.) viel Alizarin erhielt (*dessen* Handbuch der Chemie, 3te Aufl., Bd. 2. S. 660).

*Robiquet* und *Colin* fanden, dafs wenn man gepulverte Krappwurzel mit soviel concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, dafs ein dicker Brei entsteht und diese Mischung sich selbst überläfst, dafs die holzigen und andere in Wasser löslichen Theile, namentlich der gelbe Farbstoff zerstört und verkohlt werden, während der rothe keine Veränderung erleidet. Mit Wasser wohl ausgewaschen bleibt mithin der reine Farbstoff in Verbindung mit der durch Schwefelsäure entstandenen Kohle, und es wird sogar (nach *Robiquet* und *Colin*) durch dieses Verfahren eine gröfsere Menge Farbstoff

ausziehbar gemacht, die sich sonst von der Holzfaser nicht trennen läfst. Zum Beweis der Präexistenz des Alizarins in der Wurzel führt *Robiquet* an, dafs wenn man auf ein Blatt Papier, was auf einer erwärmten Platte liegt, feingepulverten durch Schwefelsäure verkohlten Krapp streut, 2 bis 3 Linien dick, und fortfährt zu erhitzen, so sieht man aus dem Pulver, ohne dafs sich das Papier schwärzt, seidenartige Nadeln von Alizarin emporsteigen, von prächtig rother Farbe. Die auf dem angegebenen Wege dargestellten Kristalle von Alizarin sind mehrentheils begleitet von einer fetten Substanz, welche seine Löslichkeit in Wasser und Beizmitteln wie Alaunlösung hindert; durch vorheriges Befeuchten mit Alkohol wird diese Eigenschaft beseitigt.

Es scheint demnach, als ob das Alizarin zu dem eigentlichen rothen Farbstoff im Krapp in der nemlichen Beziehung stehe, wie sublimirter Indigo zu gewöhnlichem reinem Indigo; beide sind dem Verhalten nach identisch.

*Döbereiner* beobachtete, dafs gewöhnlicher Krapp mit warmem Wasser übergossen in Gährung geräth, ohne dafs dadurch der rothe Farbstoff eine Veränderung erleidet.

*Krapplack.* Mit diesem Namen bezeichnet man eine Verbindung des Krappfarbstoffs mit Thonerde, welche, der Schönheit und Dauerhaftigkeit ihrer Farbe wegen, in der Malerei sehr geschätzt wird. Nach *Robiquet* und *Colin* erhält man einen schönen Krapplack, wenn 2 Th. Krapp mit 8 Th. Wasser 10 Minuten macerirt, sodann stark ausgeprefst und dieses Verfahren noch zweimal wiederholt wird; der Rückstand wird nun im Wasserbade mit einer Auflösung von 1 Th. Alaun in 12 Th. Wasser zwei bis drei Stunden erwärmt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit nach und nach mit reinem kohlensaurem Natron versetzt. Der erst erhaltene Niederschlag ist der schönste; die Niederschläge werden gewaschen und getrocknet.

Einen sehr schönen Krapplack erhält man ferner, wenn der Krapp mit Wasser so lange gewaschen wird, bis sich dieses nicht mehr gelb färbt, sodann mit Alaunwasser in der Wärme ausgezogen und der Auszug mit einer Auflösung von Borax gefällt wird.

*Blauholzroth, Hämatin, Hämatoxylin.* Von *Chevreul* entdeckt. In dem *Blauholz, Campeschenholz* (von *Haematoxylon campechianum*) enthalten. Der wässerige, zur Trockne verdampfte Auszug des Campeschenholzes wird mit heifsem Alkohol von 0,84 spec. Gewicht ausgezogen, der filtrirte Auszug mit wenig Wasser versetzt, und verdunstet, wo das Hämatin kristallisirt, welches man mit kaltem Weingeist wäscht. — Kristallisirt in feinen glänzenden, gelbrothen Schuppen (nach *Teschemacher* in rectangulären Säulen mit gerade abgestumpften Seitenkanten und 3 Flächen zugeschärft) von bitterm und herbem Geschmack, ist luftbeständig. In reinem Zustande wenig löslich in Wasser; eine geringe Menge färbt aber Wasser schon roth, die wässerige Lösung kristallisirt schwierig beim Verdunsten (in Verbindung mit braunfärbender Materie ist es leichter löslich in Wasser). Ziemlich löslich in Weingeist und Aether. Die wässerige Lösung wird durch wenig Schwefel-, Salz- und Salpetersäure etwas heller. Die mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischte rothe Flüssigkeit verliert beim Contact mit metallischem Zink ihre Farbe, und wird nach Entfernung des Zinks an der Luft wieder roth. *Kuhlmann* bemerkte in der entfärbten Flüssigkeit die Bildung von weifsen Kristallen. Mehrere Säuren erhöhen die Farbe. Reine Alkalien färben sie anfangs purpurn, dann violett, erdige Alkalien fällen sie blau, Alaun fällt und färbt sie violett; viele Metallsalze, Zinnsolution, Bleisolution u. a. bilden damit blaue Niederschläge; Thierleim fällt sie in rothen Flocken.

*Fernambukroth, Brasilin.* Aus *Fernambuk* und *rothem Brasilienholz* (von *Caesalpinia Crista* [?], *brasiliensis* u. s. w.) zu erhalten. Im unreinen Zustande feste, dunkelrothgelbe Masse, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die wässerige Lösung ist röthlichgelb, wird an der Luft roth, durch wenig Schwefel-, Salz- und Salpetersäure wird sie blässer,

durch mehr Säure roth, unter Absatz von Flocken; Hydrothionsäure und schweflige Säure entfärben sie. Starke Säuren stellen die rothe Farbe wieder her. Alkalien färben die Lösung violett (Reagens auf Alkalien). Bleiessig fällt sie dunkelroth. Mehrere Säuren, Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Citronensäure u. s. w. färben das Fernambukpapier anfangs roth, dann gelb, oder gleich gelb. Schweflige Säure bleicht es. — Das *reine* Brasilin kristallisirt nach *Chevreul* in kleinen orangefarbenen Nadeln, die in der Hitze, wie es scheint, zum Theil flüchtig sind, gröfstentheils aber zerstört werden und ein saures ammoniakhaltendes Destillat liefern. Salpetersäure verwandelt es zum Theil in Kohlenstickstoffsäure (?). In Wasser, Weingeist und Aether ist es löslich. Die rothgelbe wässerige Lösung wird durch starke Säuren wie angeführt verändert, Hydrothionsäure entfärbt sie, Alkalien färben sie purpurviolett, ähnlich wirken Bleioxid und Zinnoxid, welche eben so gefärbte Niederschläge bilden. Alaunerde bildet einen rothen Lack.

Die *rothe Farbe der Blumen* von *Rosen*, *Gichtrosen* (*Paeonia off.*), *Klapperrosen* (*Papaver Rhoeas*), *Halsrosen* (*Althaea rosea*), *Nelken* (*Dianthus Caryophyllus*), *Cactus*, *Gladiolus* und vieler andern, welche man am einfachsten durch Behandeln der Blumen (die, wenn sie fettige, harzige oder wachsartige Theile enthalten, zweckmäfsig vorher mit Aether erschöpft werden) mit Weingeist erhält, ist eine dunkelrothe Masse oder ein hochrothes Pulver, leicht löslich in Wasser und wässerigem Weingeist, unlöslich in Aether und Oelen. Säuren erhöhen in der Regel die Farbe der Lösungen, Alkalien ändern sie zum Theil erst in Blau, ein Ueberschufs in Grün und endlich Gelb um, Bleiessig fällt sie meistens grün, auch gelb, Bleizucker eben so oder mehr blau, auch violett. Licht bleicht die rothe Farbe mehr oder minder schnell, eben so wässeriges Chlor.

*Rother Farbstoff der Blätter im Herbst, Erythrophyll.* Die Blätter mancher Bäume und Sträucher werden im Herbste roth, alle diese tragen auch Früchte, in denen derselbe Farbstoff enthalten ist. Man zieht ihn durch Alkohol aus, destillirt diesen ab, wobei sich Harz und Fett scheidet und durch Filtration getrennt wird. Die klare Flüssigkeit läfst sich mit Wasser ohne Trübung mischen. Essigsaures Bleioxid fällt daraus einen grasgrünen Niederschlag. Man setzt so lange Bleizucker zu, als der Niederschlag sich schnell in graubraun verändert, er besteht dann zum gröfsten Theil nur aus einer Verbindung der Pflanzensäuren in den Blättern mit Bleioxid. Man filtrirt; die von nun an erzeugte Fällung durch Bleioxid ist schön grasgrün und behält diese Farbe bei. Man zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff und verdampft die Flüssigkeit im luftleeren Raume zur Trockne. Er ist rothbraun, wenig löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten. Die neutralen grünen Verbindungen mit Alkalien oxidiren sich an der Luft, nicht aber der grüne Niederschlag mit Bleioxid. — Ganz ähnlich verhält sich der aus rothgefärbten Beeren dargestellte Farbstoff (*Berzelius*).

### 3) *Blauer Farbstoff.*

Von diesem kennt man auch nur sogenannten *extractiven* oder *blauen farbigen Extractivstoff.* — Derselbe ist in mehreren Blättern, Blumen und Früchten enthalten. — Wird den vorhergehenden ähnlich erhalten. — Dahin gehören das *Blau* der *Violen* (von *Viola odorata* etc.), der *Iris* (von *Iris germanica*), *Ageley* (von *Aquilegia vulgaris*), *Malven* (von *Malva sylvestris*), das Violettblau der *Heidelbeeren* (von *Vaccinium Myrtillus*), *Hollunderbeeren* (*Sambucus nigra*), der *blauen Trauben* (*Vitus vinifera*), des *Blaukohls* (*Brassica oleracea rubra*), die Rinde der *blaurothen Rettige* (*Raphanus sativus*) u. v. a. Mancher könnte zum Theil ebensowohl zum rothen, so wie mancher rothe Farbstoff (wohl nicht aller!) zum blauen gezählt werden, der durch Säuren geröthet wurde. Sämmtliche Farben sind ebenfalls leicht in Wasser und Weingeist löslich; werden auch leicht durch Licht u. s. w. zerstört. Durch Säuren werden sie geröthet;

Alkalien ändern die blaue Farbe in *grün*, später gelb. Sind deshalb empfindliche Reagentien auf letztere (Bereitung des Liliengrüns). Sie verhalten sich übrigens den vorhergehenden ähnlich.

Die *blaue Farbe* von *Crozophora tinctoria Juss.* (*Croton tinctorium L.*) bildet sich erst (aus der grünen?) unter Luftzutritt und Mitwirkung von Ammoniak, ähnlich dem Lackmusroth. — Dient zur Darstellung der *blauen Schminkläppchen* (*Bezetta coerulea*), *blauen Tournesol.* Man bereitet diese, indem Leinwandläppchen in den Saft von der zerquetschten und ausgepreſsten Pflanze getaucht, getrocknet, dann den Dämpfen eines Gemisches von Kalk und Urin ausgesetzt werden, bis die anfangs grüne Farbe in Blau umgewandelt ist. — Dunkelblaue Lappen, die durch Säuren geröthet werden. — Können als Reagens wie Lackmus benutzt werden; dient auch zur Bereitung des blauen Zuckerpapiers.

Einen ähnlichen Farbstoff scheinen *Mercurialis annua* und *M. perennis* zu haben. Diese Pflanzen werden durch Liegen an der Luft *blau.*

Das *Violettblau der überreifen Kreuzbeeren* (von *Rhamnus cathartica*) unterscheidet sich von den eben angeführten blauen Farben, daſs es sowohl durch *Alkalien* als *Alaun grün* gefärbt wird. (Daſs indessen auch andere blaue Pflanzenfarben durch Alaun grün gefärbt werden s. Magaz. für Pharmac. Bd. 11. S. 173.) Es zeichnet sich auch durch seinen ekelhaft bittern Geschmack und die purgirende Wirkung aus. — Der diesen Farbstoff enthaltende Saft der Kreuzbeeren wird in Apotheken als *Kreuzbeersaft* (*Syrupus domesticus*) angewendet, und das *Saftgrün* (*Succus viridis*) daraus bereitet. Dieses erhält man, indem der frisch gepreſste Saft der Kreuzbeeren zur Syrupdicke verdampft und auf jedes Pfund rohen Saft ½ Drachme Alaun oder Pottasche zugesetzt wird, dann verdunstet man ihn in gelinder Wärme zur Trockne. — Wird als Malerfarbe benutzt.

## 4) *Grüner Farbstoff.*

Der grüne Farbstoff ist am verbreitetsten im Pflanzenreich. Alle Blätter und jungen Stengel, auch unreifen Früchte der phanerogamen Pflanzen sind in der Regel grün, selbst die Blätter und Stengel der meisten Laubmoose; nur die Gebilde der niedern Pflanzengeschlechter, Algen, Flechten und Schwämme, ermangeln meistens der grünen Farbe. Dieser grüne Farbstoff ist das:

*Blattgrün, Chlorophyll, Phytochlorainon.* Es ist der Gegenstand der Untersuchung vieler Chemiker gewesen. Aus den höchst abweichenden Angaben seiner Eigenschaften sieht man deutlich, daſs sie alle nur durch Blattgrün gefärbte Gemenge untersucht haben. Das Genauere verdankt man einer ausführlichen Untersuchung von *Berzelius.* Er stellte es aus den intensiv grüngefärbten Blättern des Mehlbeerbaums (*Sorbus* seu *Crataegus Aria*) dar, indem er die frisch eingesammelten und zerquetschten Blätter mit Aether auszog. Dieser wird von dem Filtrat bis zu einem geringen Rückstand abdestillirt, den man alsdann mit wasserfreiem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wird abgedampft und mit Salzsäure übergossen, die sich dadurch schön smaragdgrün färbt und eine dunkle Substanz ungelöst zurückläſst. Durch Wasser wird das Blattgrün aus der Säure gefällt, mit Wasser abgewaschen und dann ausgekocht, wobei sich eine geringe Menge einer gelben Substanz löst. Das so dargestellte Blattgrün ist in Alkohol und Aether schwerlöslich. Es wird in Kalilauge, die eine geringe Menge einer schwarzen Substanz hinterläſst, gelöst und daraus durch Essigsäure gefällt. Nach dem Trocknen erscheint die Masse dunkelgrün, gepulvert grasgrün. Bis zu 200° erhitzt giebt sie nur eine Spur Feuchtigkeit ab, schmilzt aber nicht. Durch höhere Temperatur wird sie zersetzt. In Wasser ist das Chlorophyll vollkommen unlöslich, Alkohol ist das beste Lösungsmittel, wiewohl auch er nur wenig davon aufnimmt. Feucht wird es sogleich gelöst, nach dem Trocknen nur all-

mählig. Wasser fällt diese Lösung vollständig. Aether verhält sich ganz wie Alkohol. Schwefelsäure löst es mit smaragdgrüner Farbe und es wird daraus durch Wasser zum gröfsten Theil abgeschieden, während die saure Flüssigkeit eine Aquamarinfarbe annimmt. Aehnlich verhält sich Salzsäure, bei vorsichtigem Verdampfen kann alle Säure verjagt werden und unverändertes Blattgrün bleibt zurück. Durch Chlor wird es sehr leicht gebleicht, durch Salpetersäure ohne Gasentwickelung brandgelb gefärbt und aus der Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt.

Von Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst. Beim Verdampfen der Kalisolution setzt sich Chlorophyllkali ab, was sich leicht mit schön grüner Farbe in Wasser löst. Kalk- und Barytwasser geben mit Blattgrün hellgrüne Niederschläge, aus denen Alkohol und Aether nichts auszieht; auch mit Bleioxid verbindet es sich. Das Chlorophyllkali wird durch Alaunlösung grün gefällt. — Aus getrockneten Blättern erhielt *Berzelius* eine kleinere Menge einer zweiten Modification des Blattgrüns, die in ihrem Verhalten gegen Reagentien dem vorhergehenden sehr ähnlich ist; nur verschieden ist es durch seine gelblichgrüne Farbe und seine Unfällbarkeit aus der salzsauren Lösung durch Wasser. — Die bei der Darstellung des Chlorophylls in Salzsäure ungelöst bleibende Substanz ist eine dritte Modification. Sie ist schwerlöslicher als die vorhergehenden in Alkohol und Aether, bei der trocknen Destillation liefert sie nicht wie die beiden andern ein rothes Sublimat. — Das Chlorophyll wird durch Schwefelwasserstoff nicht entfärbt. Durch Zink, was man in seine mit Salzsäure angesäuerte Lösung wirft, wird es gelb und erhält an der Luft theilweise seine grüne Farbe wieder.

Als Anhang zu den Farbstoffen wird hier abgehandelt das:

*Polychrom, Schillerstoff, Aesculin, Enallochrom.* Dieser Stoff ist nach der Beobachtung verschiedener Chemiker in vielen Pflanzen enthalten. Zuerst wurde er wohl von *Löseke* in dem Aufgufs von *Griefsholz* (*Lignum nephriticum* von *Guilandina Moringa L.*) bemerkt. *Frischmann* fand ihn in der Rinde der *Rofskastanie*, der *gemeinen Esche*; *Nolde* im *Quassienholz*. Später beschäftigten sich *Remmler*, *Raab*, *Martius*, *Minor*, *Dahlström*, *Kalkbrunner* mit der Untersuchung dieses Stoffes. Die genauere Kenntnifs darüber verdankt man *Trommsdorff*. Man zieht am besten nach *Minor* die Rinde mit Wasser aus, fällt durch essigsaures Bleioxid; die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Bleioxid befreit und zur Syrupsconsistenz verdampft. Nach einigen Tagen kristallisirt das Polychrom, was man mit Wasser abwascht. *Trommsdorff* schreibt vor, die Rinde mit 8 Th. Alkohol auszuziehen, diesen bis auf 1½ Th. abzudestilliren und den Rest der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Nach einigen Wochen erst hat sich das Polychrom abgesetzt, man wäscht es mit kaltem Wasser und löst es in einem Gemenge von Alkohol und Aether, was mehrmals wiederholt werden mufs. Das Polychrom im reinen Zustande ist farblos, kristallinisch, von bitterm Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht löslich. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten. Bei durchfallendem Lichte erscheint die Lösung farblos, bei reflectirtem aber blau, was noch sichtbar ist, wenn 1½ Million Th. Wasser nur 1 Th. Polychrom enthalten. 1 Th. desselben wird von 24 Th. kochendem Alkohol gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten pulverförmig ab. In wasserfreiem Aether ist es nur höchst wenig löslich. Säuren vernichten das Farbenspiel seiner wässerigen Lösung, Alkalien färben diese gelb und vermehren bedeutend das Schillern. Chlor färbt die Lösung roth und zerstört das Polychrom. In der Wärme schmilzt es zu einer dunkelbraunen, sich aufblähenden Masse. Es röthet Lackmus, giebt mit den Metalloxiden keine Niederschläge und mit den Alkalien keine kristallisirbaren Verbindungen. Nach *Trommsdorff d. J.* enthält es 52,452 Kohlenstoff, 4,876 Wasserstoff, 42,672 Sauerstoff, was dem Verhältnifs $C_8\,H_9\,O_5$ entspricht.

## *In Pflanzen und Pflanzentheilen vorkommende, nicht näher bestimmte organische Verbindungen.*

### *Extractiv-* und *Bitterstoffe.*

In Pflanzentheilen und den Pflanzensäften findet sich eine äufserst zahlreiche Klasse von Verbindungen, deren allgemeine Eigenschaften zum Theil bekannt, deren chemische Eigenschaften aber kaum studirt sind; viele davon sind in den wässerigen und weingeistigen Abkochungen der Pflanzentheile enthalten und heifsen im Allgemeinen *Extractivstoffe*, oder *Bitterstoffe*, insofern sie einen bittern Geschmack besitzen. Der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse über das Verhalten dieser Körper gestattet keine scharfe und genaue Ordnung derselben oder eine Zusammenstellung der ähnlichen in Gruppen, indem ihre Eigenschaften ausnehmend von einander abweichen. Viele davon sind in Wasser löslich, andere nur in Weingeist oder Aether, manche sind weder Säuren noch Basen, andere verbinden sich mit Alkalien und Metalloxiden, wie die Zuckerarten, ohne dafs sie sich den eigentlichen Säuren anreihen lassen. Viele davon sind den kristallisirbaren Harzen ähnlich, oder den kristallinischen fetten Substanzen. Den meisten unter ihnen gehören die medicinischen Wirkungen der Pflanzen an, worin sie enthalten sind. Ihre nähere Untersuchung ist eine der wichtigsten Aufgaben der organischen Chemie, sie mufs von der Zukunft erwartet werden. Eine Menge derselben wird bei genauerem Studium ihres Verhaltens und ihrer Eigenschaften sicher von eben so grofser Bedeutung für die Kenntnifs der organischen Materien überhaupt werden, wie das Salicin und Phloridzin.

Der wässerige oder weingeistige Auszug von Pflanzenstoffen, wenn er bei Zutritt der Luft abgedampft wird, färbt sich gewöhnlich durch Sauerstoffaufnahme dunkler. Die bis zur Consistenz von Honig eingedampften Auszüge oder Abkochungen sind braun oder schwarz und heifsen im Allgemeinen *Extracte*. Man unterscheidet *wässerige* oder *weingeistige* Extracte. Die letzteren enthalten in den meisten Fällen alle medicinisch wirksamen Bestandtheile des Pflanzentheils. Beim Wiederauflösen der meisten Extracte in Wasser oder Alkohol bleiben meistens braun- oder schwarzgefärbte Materien zurück, welche durch die Einwirkung der Luft auf den Auszug in Folge der Veränderung eines aufgelösten Stoffes entstanden sind. Man bezeichnet alle diese Zersetzungsprodukte, von denen kein einziger untersucht ist, mit oxidirtem Extractivstoff. Viele dieser unlöslichen Materien bestehen in wässerigen Extracten aus gefärbtem Albumin oder Pflanzenleim; andere sind stickstofffrei und entstehen in gerb- oder gallussäurehaltigen Auszügen in Folge der Einwirkung der Luft. Ein Pflanzenextract stellt ein Gemenge der verschiedenartigsten Stoffe dar; Gummi, Schleim, häufig Zucker und viele Salze sind selten fehlende Bestandtheile der wässerigen Extracte; Zucker, harzähnliche und fette Materien finden sich hauptsächlich in weingeistigen Extracten.

Unter dem Namen *Bitterstoff* (*Principium amarum*) verstand man früher einen hypothetisch angenommenen eigenthümlichen Stoff, welchem organische Verbindungen ihren bittern Geschmack verdanken sollten. Man erkannte aber bald, dafs den verschiedenartigsten Produkten dieser bittere Geschmack zukomme. So schmecken manche Säuren, brenzliche und ätherische Oele, Harze, Farbstoffe bitter, ferner die meisten der später abzuhandelnden stickstoffhaltigen organischen Salzbasen. Man beschränkte diese Benennung später auf solche natürlich vorkommende organische Verbindungen, welche den allgemeinen Charakter des sogenannten Extractivstoffs besitzen, benannte diese bittern Substanzen im Allgemeinen mit dem Namen *bitteren Extractivstoff* (*Principium extractivum amarum*) und theilte ihn ein in *milde bittern*, *scharfen bittern*, und *narkotisch bittern Extractivstoff*.

In dem Folgenden werden die reinen indifferenten stickstofffreien organischen Verbindungen, die man bis jetzt im reinen Zustande kennt, näher beschrieben und denselben die noch weniger untersuchten schicklich angereiht.

*Gentianin, Enzianbitter.* — Von *Henry* und *Caventou* gleichzeitig 1822 entdeckt. In dem rothen Enzian (*Gentiana lutea*) und wahrscheinlich allen bitteren Enzianarten enthalten. — Man erhält das Gentianin durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit Aether. Dieser wird zum grofsen Theil abdestillirt, den Rest läfst man freiwillig verdunsten. Die zurückbleibende Masse wird mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. so lange macerirt, als dieser sich dadurch färbt. Beim Verdampfen kristallisirt Gentianin, welches nochmals in schwächerem Spiritus gelöst, filtrirt und zur Trockne verdampft wird; der Rückstand wird mit etwas gebrannter Magnesia und Wasser gekocht, letzteres verdampft und die Masse mit Aether ausgezogen, woraus nun vollkommen reines Gentianin kristallisirt. *Eigenschaften:* Es kristallisirt in goldgelben Nadeln von sehr bitterem Geschmack, aber keinem Geruch; es läfst sich sublimiren, ist schwerlöslich in kaltem, löslicher in warmem Wasser und leichtlöslich in Aether, Alkohol und Essigsäure. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction; von alkalischen Flüssigkeiten wird es mit dunkelgelber Farbe etwas leichter als von Wasser gelöst. Das reine Gentianin schmeckt nicht bitter, fällt Eisenoxid- und Kupferoxidsalze, treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und bildet damit kristallisirbare, goldgelbe Verbindungen. (*H. Trommsdorff.*) Von Bleiessig wird seine wässerige Lösung gefällt, nicht aber von Bleizucker oder Quecksilberchlorid. — Wird bis jetzt kaum als Arzneimittel gebraucht.

*Menyanthin.* — Durch Fällen des weingeistigen Auszugs des Extracts von *Menyanthes trifoliata* mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen u. s. w. erhielt *Brandes* eine fast weifse, durchsichtige, pulverisirbare, bittere Masse. — Bildet ein gelbbraunes, nicht pulverisirbares bitteres Extract. (*Trommsdorff.*)

*Centaurin, Tausendguldenkraut-Bitter;* aus *Erythraea Centaurium.* — Nur als dunkelbraunes Extract bekannt.

*Absinthiin, Wermuthbitter* (von *Artemisia Absinthium*). — Durch Behandeln des wässerigen Extracts der getrockneten, blühenden Spitzen des Wermuths mit Alkohol, Verdampfen und Anrühren mit Wasser, wodurch ein Theil Wermuthbitter rein abgeschieden, ein anderer aber nebst Zucker u. s. w. aufgelöst wird, zu erhalten. Das gelöste Wermuthbitter gewinnt man durch Verdampfen, Lösen in Alkohol, Fällung des Zuckers u. s. w. mit Aether, und wiederholtes Abscheiden aus der alkoholischen Auflösung mit Wasser. Ganz rein wird es durch Fällung der alkoholischen Auflösung mit Bleizucker, Vermischen mit Wasser, Verdampfen des Alkohols im Wasserbade, Zersetzen des klaren Filtrats mit Schwefelwasserstoff, und Verdampfen der heifs filtrirten Flüssigkeit erhalten. — Farblose, theilweise kristallinische, äufserst bittere, leicht in Alkohol, auch in Aether und Alkalien lösliche Masse. Aus der letzteren Auflösung wird sie durch kohlensaures Alkali, aus der Auflösung in Essigsäure durch Wasser gefällt. Sie färbt sich mit Schwefelsäure zuerst dunkelgelb, dann purpurroth, und läfst sich durch doppelte Zersetzung mit Metalloxiden verbinden. (*Mein.*)

*Tanacetin, Rheinfarrnbitter* (aus *Tanacetum vulgare*). — Auf ähnliche Weise zu erhalten. — Feste, gelbe, geruchlose, sehr bittere, in Wasser und Weingeist lösliche Masse. Die Lösung wird durch Eisenoxidsalze braun, durch essigsaures Bleioxid hellgelb, durch Quecksilberoxidulsalze weifslich gefällt. (*Frommherz.*)

Der hierher gehörige bittere Stoff der *Centaurea benedicta* verhält sich ähnlich; wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. (*Morin.*)

*Santonin, Wurmsaamenbitter.* — Es wurde gleichzeitig von *Kahler* und *Alms* entdeckt, näher von *Trommsdorff d. J.* untersucht.

Es findet sich in den Blumenspitzen mehrerer Artemisia-Arten, in dem Wurmsaamen (*Semen Cynae*), einem Gemenge von Blüthen, Blüthenknospen und unreifem Saamen derselben Pflanzen. — Man erhält das Santonin durch Ausziehen in der Digestionswärme einer Mischung von 4 Th. Wurmsaamen und 1½ Th. trocknen Kalkhydrats mit 20 Th. Weingeist von 0,90 spec. Gew.; dieser wird bis auf 12 Th. abdestillirt, filtrirt; die Lösung enthält Santonin und eine harzige braune Substanz in Verbindung mit Kalk. Man übersättigt mit Essigsäure und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich Santonin mit etwas Harz gemengt ab; beim Verdampfen erhält man noch mehr unreines Santonin; es wird mit wenig Alkohol gewaschen, um das Harz zu entfernen, dann in 8—10 Th. 80procentigem Alkohol gelöst, mit Thierkohle digerirt und kochend filtrirt. Beim Erkalten kristallisirt das Santonin in weifsen, plattgedrückten, sechsseitigen Säulen oder federartigen Kristallgruppen, die vor dem Lichte geschützt werden müssen.

Es ist geschmack- und geruchlos, die weingeistige Lösung schmeckt rein bitter; sein spec. Gew. ist = 1,247; es schmilzt bei 168° zu einer farblosen, beim Erkalten kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit; läfst sich unzersetzt sublimiren; bedarf 5000 Th. kalten und 250 Th. kochenden Wassers, 43 Th. kalten und nur 2,7 Th. kochenden absoluten Alkohols zu seiner Lösung; es löst sich in 75 Th. kaltem und 42 Th. kochendem Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung und es kann daraus durch Wasser unverändert abgeschieden werden; bei längerem Stehen färbt sich die Lösung roth und zuletzt scheidet sich eine harzige braunrothe Materie ab; dieselbe Veränderung bewirkt verdünnte Schwefelsäure beim Kochen. Auch in rauchender Salpetersäure ist es löslich und durch Wasser unverändert abscheidbar; lange mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird es zerlegt, indem Kleesäure gebildet wird. Chlor wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Schmelzen in Chlorgas bildet sich eine braune, feste, in Alkohol und Alkalien leichtlösliche Substanz. Iod bewirkt eine ähnliche Veränderung. In der Kälte äufsert Kalilauge keine Wirkung; wird es aber lange damit gekocht, so löst es sich darin; bei einer gewissen Concentration trübt sich die Flüssigkeit, es scheiden sich gelbe ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten eine weifse, unkristallinische, in Wasser und Alkohol leichtlösliche Masse darstellen. Wird diese Lösung in Wasser mit Säure gesättigt, so fällt unverändertes Santonin heraus. Mit kohlensaurer Kalilösung zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen, erhält man neutrales Santoninkali, was in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und beim Erhitzen roth wird, etwas alkalisch, salzig, bitterlich schmeckt und rothes Lackmus bläut. Wird die wässerige Lösung gekocht, so zersetzt sich die Verbindung und es scheidet sich Santonin kristallinisch ab. Die Natronverbindung ist kristallinisch und besteht aus stark seidenglänzenden, strahlig gruppirten Nadeln. Mit Ammoniak scheint es keine bestimmte Verbindung zu bilden. Santoninkalk bereitet man durch Kochen von Santonin und Aetzkalk mit wässerigem Weingeist bis zum Verschwinden der anfangs entstehenden Färbung, Verdampfen zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Wasser, Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Hineinleiten von Kohlensäure und Verdampfen der klaren Flüssigkeit zur Kristallisation, wo Santoninkalk in seidenglänzenden Nadeln anschiefst. Ganz ähnlich verhält sich Santoninbaryt. Eine concentrirte Lösung von Santoninkali wird durch schwefelsaures Zinkoxid in weifsen, in Wasser löslichen Flocken

gefällt; essigsaures Bleioxid wird weiſs gefällt, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in Weingeist und in weiſsen Nadeln kristallisirend. Eisenoxidulsalze werden weiſs, Eisenoxidsalze isabellgelb niedergeschlagen. Quecksilberoxidsalze werden nicht gefällt, die Oxidulsalze und Silberoxidsalze bilden weiſse Niederschläge mit Santoninkali. Alle diese Verbindungen werden durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt; wenn die Basis unlöslich ist, so scheidet sie sich ab und beim Erkalten kristallisirt reines Santonin.

Wie erwähnt wird das Santonin durch den Einfluſs des Lichtes gelb, sowohl in kristallisirtem Zustande, wie in seinen Lösungen. Es zerspringen dabei die Kristalle mit Heftigkeit. Durch Lösen in Alkalien und Fällung mit Säuren wird es wieder weiſs und unverändert erhalten. Es enthält 73,63 Kohlenstoff, 7,21 Wasserstoff, 19,16 Sauerstoff. Diesem entspricht die Formel $C_5\ H_6\ O$; aber seine Sättigungscapacität ist so gering, daſs sein Atomgewicht durch 12mal so groſse Atomzahlen ausgedrückt werden muſs. (*Ettling.*)

*Populin*, von *Braconnot* in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* gefunden. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Salicins aus Pappel-Rinde oder -Blättern enthalten. Man versetzt diese mit kohlensaurem Kali; es fällt ein weiſses Pulver heraus, welches man in heiſsem Wasser löst, beim Erkalten kristallisirt Populin heraus. — Weiſse zarte Nadeln, von reizend süſsem, dem Süſsholz ähnlichen Geschmack, in 70 Th. kochendem, in 1000 Th. kaltem Wasser, in Alkohol leicht löslich. Aus der Auflösung in Säuren wird es durch Wasser wieder gefällt; von Schwefelsäure wird es roth gefärbt (*Braconnot*). Die Kristalle enthalten 5,43 pCt. Wasser (*de Koninck*).

*Eichenrindebitter.* — Die Rinde von *Quercus Robur* enthält nach *Gerber* eine dem Salicin ähnliche, in Wasser und Weingeist lösliche, in Aether unlösliche, bittere, kristallinische Materie. Die Lösung wird durch Blei-, Silber-, Zinn- und Quecksilberoxidulsalze gefällt.

*Liriodendrin, Tulpenbaumbitter.* Von *Emmet* aus der Wurzelrinde des Tulpenbaums (*Liriodendron tulipifera*) dargestellt. Man erschöpft die Rinde mit Alkohol und verdampft bis auf $\frac{1}{5}$, wo sich unreines Liriodendrin abscheidet; bei fernerem Verdampfen und Zusatz von etwas Ammoniak erhält man den Rest. Die unreine Substanz wird, zur Entfernung von Harz und Farbstoff, mit verdünnter Kalilauge gewaschen, der Rückstand bei 30° in Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel warmem Wasser versetzt, bis die olivengrüne Farbe sich in eine weiſsliche milchige verwandelt hat; beim Erkalten kristallisirt das Liriodendrin heraus. Es bildet farblosdurchsichtige, der Boraxsäure ähnliche Schuppen oder sternförmig gruppirte Nadeln von balsamisch bitterem Geschmack. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 83° C., sublimirt theilweise unverändert und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. Von wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst, von concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt, wohl aber von Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure, welche letztere es in ein braunes, geschmackloses Harz verwandelt. Von Iod wird es gelb gefärbt.

*Picrolichenin, Flechtenbitter.* — Von *Alms* 1831 aus der *Variolaria amara Ach.* dargestellt. — Die gepulverte Flechte wird mit rectificirtem Weingeist ausgezogen und der Weingeist bis zur schwachen Syrupconsistenz des Rückstandes abdestillirt, wo nach einiger Zeit das Picrolichenin herauskristallisirt, welches man durch Waschen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali und Umkristallisiren aus Weingeist reinigt. — Bildet farblosdurchsichtige, an der Luft unveränderliche, stumpfe vierseitige Doppelpyramiden mit

rhombischer Basis, ist geruchlos, schmeckt äufserst bitter, von 1,176 spec. Gew. Es schmilzt etwas über 100° und erstarrt wieder beim Erkalten; löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heifsem, beim Erkalten der Auflösung kristallisirt nichts heraus. Leichtlöslich in Weingeist, Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff und beim Erwärmen auch in fetten Oelen. Die weingeistige Auflösung reagirt sauer und wird durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt; ebenso verhält sich die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure. Von Salpeter-, Salz- und Phosphorsäure wird es nicht zersetzt. Eine Auflösung von kohlensaurem Kali nimmt nur wenig davon auf; wässeriges Chlor färbt es gelb, ohne es zu lösen. Uebergiefst man Picrolichenin mit Ammoniak in einem verschliefsbaren Gefäfs, so wird es harzartig klebrig, löst sich dann zu einer anfangs farblosen, bald röthlich- dann safrangelben Flüssigkeit auf, die sich bald trübt und nach einiger Zeit gelbe, stark glänzende, büschelförmig gruppirte platte Nadeln absetzt, die an trockener Luft verwittern. Die Flüssigkeit behält hierbei ihre gelbe Farbe. Die Kristalle sind geschmacklos, lösen sich leicht in Alkohol und ätzenden Alkalien, die Auflösungen schmecken nicht bitter. Beim Erhitzen entwickeln die Kristalle Ammoniak, schmelzen bei 40° zu einer intensiv kirschrothen, stark klebenden, harzähnlichen Masse, die sich gegen Lösungsmittel wie die Kristalle verhält. Bei der freiwilligen Verdunstung der ammoniakalischen Auflösung des Picrolichenins an der Luft bildet sich der rothe Körper ebenfalls, was auf eine Verwandtschaft mit Orcin und Erythrin hindeutet. Kalilauge löst das Picrolichenin mit anfangs weinrother, später braunroth werdender Farbe. Säuren fällen daraus eine rothbraune, noch bitter schmeckende Substanz. In höherer Temperatur liefert das Picrolichenin ammoniakfreie Produkte und verkohlt, an der Luft erhitzt verbrennt es mit heller rufsender, aufsen violetter Flamme. Die Zusammensetzung ist nicht ausgemittelt. — Soll, nach *Alms*, fieberwidrige Eigenschaften besitzen.

*Cetrarin, isländisches Flechten-* oder *Moos-Bitter.* — Aus der *Cetraria islandica Ach.* (*Lichen islandicus*) und *Sticta pulmonacea* (*Weppen*) von *Berzelius* zuerst dargestellt, später von *Rigatelli* und *Herberger* untersucht. — Das Moos wird kochend mit absolutem Alkohol erschöpft; beim Abdestilliren des letzteren setzt sich Cetrarin in Körnern ab, ebenso beim freiwilligen Verdampfen der Mutterlauge. Nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser, Aether oder Alkohol von 0,83 spec. Gew., und Umkristallisiren aus absolutem Alkohol ist es rein. (*Herberger.*) Oder man zieht das Moos zuerst mit 6 Th. kochendem Weingeist von 0,90 spec. Gew., dann den geprefsten Rückstand mit 2 Th. kaltem Wasser aus und versetzt die gemischten Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure, wo sich das Cetrarin absetzt, welches durch Umkristallisiren aus Weingeist, dem man nach der Auflösung Schwefelsäure und kochendes Wasser zusetzt, gereinigt wird. 1 Pfund Moos giebt 2½ Drachme Cetrarin. (*Rigatelli.*) Die verdünnte Kalilauge, womit man isländisches Moos zur Entfernung der Bitterkeit behandelt hat, enthält Cetrarin, welches daraus durch Fällen mit Schwefelsäure erhalten werden kann.

Das Cetrarin bildet ein feines weifses, aus nichtkristallinischen Körnern bestehendes, abfärbendes Pulver; geruchlos, schmeckt unangenehm, anhaltend bitter; wenig löslich in

Wasser, leichter in wasserfreiem Alkohol und Aether (100 Th. kochender Alkohol lösen 1,7 Th. und Aether fast 1 Th. auf), etwas löslich in Terpentinöl, unlöslich in fetten Oelen. Die Auflösungen verändern Pflanzenfarben nicht, schäumen beim Schütteln, die wässerige Lösung färbt sich durch Kochen braun; Säuren, namentlich Mineralsäuren, schlagen das Cetrarin aus seiner Auflösung in Wasser oder Alkohol gallertartig nieder. Es schmilzt nicht, zersetzt sich bei 200° vollständig, unter Rücklassung von Kohle und ohne Bildung von ammoniakhaltigen Produkten. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe gelöst, Wasser bringt darin einen in Säuren unlöslichen, in Alkalien löslichen braunen Niederschlag hervor. Salpetersäure zersetzt das Cetrarin unter Bildung von Kleesäure und eines gelben Harzes. Concentrirte kalte oder verdünnte kochende Salzsäure färben es dunkelblau. Die sich hierbei auflösende geringe Menge von Cetrarin fällt beim Kochen als dunkelblaues, nach dem Trocknen hellblaues Pulver nieder, das durch längeres Kochen mit Wasser braun wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird dieser blaue Körper mit blutrother Farbe gelöst und durch Wasser anfangs blau, später braun daraus gefällt. Farblose Salpetersäure verhält sich ähnlich, nach längerer Einwirkung entsteht Kleesäure und eine harzartige Materie. Aus der Auflösung des blauen Körpers in Zinnsalz wird durch Alkalien ein blauer Lack gefällt.

In salzsaurem Gas schmilzt das Cetrarin, beim Erwärmen, unter Aufblähen und Schwarzwerden, während sich eine orangerothe ölartige Flüssigkeit und ein rothes Sublimat bilden.

Die Auflösungen des Cetrarins in ätzenden oder kohlensauren Alkalien färben sich im concentrirten Zustande zuerst gelb, dann braun; Säuren schlagen daraus braune Flocken nieder. Uebersättigt man eine Auflösung von Cetrarin in verdünnter Kalilauge schwach mit Essigsäure, so fallen gallertartige Flocken nieder, welche Kali enthalten, beim Trocknen sich bräunen und sich nur wenig in Alkohol und Wasser lösen. Durch Metallsalze werden aus der alkoholischen Lösung Verbindungen des Cetrarins mit Metalloxid mit eigenthümlichen Farben niedergeschlagen. Die Silberoxidverbindung enthält 10,35—10,47 pCt. Silberoxid. (*Herberger.*) — Das Cetrarin soll in Italien gegen Fieber angewendet werden.

*Ilicin, Stechpalmenbitter.* — Durch Fällung der Abkochung der Blätter von *Ilex aquifolium* mit Bleiessig, Verdampfen des Filtrats und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhält man nach dem freiwilligen Verdunsten braungelbe, durchscheinende, bitter schmeckende Kristalle, welche sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether lösen. Die Lösung wird durch Metalloxidsalze nicht gefällt. (*Delechamps.*) Wurde als wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen.

*Lilac-* oder *Syringa-Bitter.* — Die unreifen Kapseln und dünnen Zweige des spanischen Flieders enthalten einen in heifsem Wasser leicht löslichen, durch Eisenvitriol und Bleiessig fällbaren Bitterstoff. (*Braconnot, Petroz* und *Robinet.*) — Wurde als Fiebermittel empfohlen.

*Scordiumbitter.* — Der Lachenknoblauch (*Teucrium Scordium*) liefert bei ähnlicher Behandlung wie der Bitterklee, zur Gewinnung des Menyanthins, eine gelbe, durchsichtige, als Pulver weifse Masse, von aromatischem stark bitteren Geschmack. Leicht schmelzbar in der Wärme, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Weingeist, weniger in Aether, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salpetersäure und in Alkalien. Wird von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gefärbt. (*Winkler.*)

*Daphnin, Seidelbastbitter.* — Von *Vauquelin* entdeckt, von *C. G. Gmelin* und *Bär* genauer untersucht. Findet sich, neben scharfem Harz, in der Rinde mehrerer Seidelbastarten (*Daphne Mezereum*, *D. alpina* u. a.)

und wird daraus durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs, Behandeln des Extracts mit Wasser, Fällen mit Bleiessig u. s. w., wie Menyanthin erhalten. — Bildet farblosdurchsichtige, büschelförmig vereinigte Kristalle, von mäfsig bitterem, etwas herbem Geschmack; wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether; Alkalien färben es gelb; Metalloxidsalze fällen die wässerige Lösung nicht; von Salpetersäure wird es in Kleesäure zersetzt.

*Hesperidin, Pomeranzenbitter.* — Von *Lebreton* 1828 entdeckt. Findet sich im weifsen schwammigen Theil der Pomeranzen und Citronen, auch im Fruchtknoten der Blüthe. Der schwammige Theil der unreifen oder reifen Pomeranzen wird von der äufseren Haut und dem inneren Mark befreit, mit warmem Wasser ausgezogen, der erhitzte und filtrirte Auszug mit Kalkwasser gesättigt, zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand hierauf mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat verdampft. Man behandelt dann den Rückstand mit dem 20fachen Gewicht destillirtem Wasser oder Essig kalt und überläfst das Gemische 8 Tage der Ruhe, wo Hesperidin niederfällt, das durch Umkristallisiren aus Weingeist gereinigt wird. — Es bildet weifse seidenglänzende, büschelförmig oder in Warzen vereinigte Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, die beim Reiben elektrisch wird; in stärkerer Hitze wird es zerstört, liefert hierbei kein Ammoniak, und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Salpetersäure färbt es gelb, ebenso Schwefelsäure, dann roth, Salzsäure grüngelb; es ist unlöslich in kaltem, löslich in 60 Th. heifsem Wasser, leichtlöslich in heifsem Weingeist, unlöslich in Aether. Die Auflösung in Essigsäure wird durch Wasser nicht gefällt. Schwefelsaures Eisenoxid fällt die Lösung rothbraun. In Alkalien ist es leichtlöslich. Es ist nicht weiter untersucht. — (Ueber eine etwas abweichende, kristallinische Substanz in den grünen bittern Pomeranzen vergl. *Widnmann* in *Buchner's* Repert. Bd. XXXII. S. 207. und Mag. f. Pharm. Bd. XXX. S. 303.)

*Lapathin.* Mit diesem Namen bezeichnet *Herberger* eine Materie, die er bei der Analyse der Grindwurzel (*Rumex obtusifolius*) erhielt. Sie ist hart, firnifsartig, schmeckt bitter, färbt den Speichel gelb, in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether und flüchtigen Oelen löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Alkalien braun und wird durch Säuren nicht wieder gelb. Ist nicht weiter untersucht.

*Cornin.* — In der als Fiebermittel empfohlenen Wurzelrinde von *Cornus florida* glaubte *Carpenter* eine Pflanzenbase aufgefunden zu haben. *Geiger* fand später, dafs sie neben einem kristallisirbaren Harze einen Bitterstoff enthalte, von sauren Eigenschaften, in Wasser und Alkohol löslich, mit Bleiessig und salpetersaurem Silberoxid Niederschläge bildend.

*Wallnufsbitter.* Aus den grünen Schalen der Wallnüsse (von *Juglans regia*) durch Auspressen zu erhalten. — Der frische Saft der Wallnufsschalen ist fast wasserhell, schmeckt scharf und bitter, wird an der Luft schnell braun, verliert seinen scharfen Geschmack. Bei längerer Einwirkung der Luft bilden sich bald dunkelbraune, geschmacklose, in Wasser und Weingeist unlösliche Flocken, und in dem Maafse, als sich diese bilden, verliert der Saft seine Bitterkeit. Der frische Saft grünt Eisenoxidsalze (der braungewordene fällt, in Kalilauge gelöst, Eisenvitriol unter Entfärbung der Flüssigkeit; *Buchner*), fällt Silbersolution, der Niederschlag wird schnell schwarz und enthält reducirtes Silber. — Das Extract der Wallnüsse ist unreines Wallnufsbitter und wird als Arzneimittel gebraucht. — Der Saft dient auch zum Schwarzfärben der Haare.

*Elaterin, Eselskürbisbitter.* — Von *Morrier* aus der Eselsgurke (*Momordica Elaterium*) dargestellt. Der eingedickte Saft der Früchte wird zuerst mit Wasser behandelt, der Rückstand mit Alkohol von 0,825 spec. Gew. erschöpft und der Auszug zur Syrupdicke verdampft, wo Elaterin herauskristallisirt. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Aetzkali fällt noch mehr nieder; man wäscht alles mit Aether. Oder man giefst die sehr

concentrirte geistige Lösung in Wasser, wo Elaterin herausfällt. — Zarte weifse, seidenglänzende Kriställchen, die unter dem Mikroskope als gestreifte rhombische Säulen erscheinen, von äufserst bitterem, etwas styptischem Geschmack. Wirkt in der geringsten Dose, zu $^1/_{12}$—$^1/_{16}$ Gran, heftig brechenerregend und purgirend. Es ist unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in 5 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Alkohol, in Aether und fetten Oelen. Schmilzt etwas über 100° und verflüchtigt sich in etwas höherer Temperatur in weifsen, stechend riechenden Nebeln. Es ist ungewifs ob das Elaterin Stickstoff enthält. Starke Säuren zerstören es, concentrirte Salpetersäure bildet damit eine gelbe, gummiartige Masse; concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkler blutrother Farbe auf. — Verdient näher untersucht zu werden.

*Colocynthin*, *Coloquinthenbitter*. — In den Coloquinthen (*Cucumis Colocynthis*) enthalten. — Das von den Kernen befreite zerschnittene Mark wird mit *kaltem* Wasser ausgezogen; aus dem verdampften Auszug scheidet sich Colocynthin in ölartigen, beim Erkalten fest werdenden Tropfen ab. (*Vauquelin.*) Oder man zieht das wässerige Extract mit Alkohol aus, verdampft das Filtrat und behandelt den Rückstand mit wenig Wasser, wo Colocynthin zurückbleibt. (*Braconnot.*) — Braun- oder blafsgelbe, durchscheinende spröde Masse, von muschligem Bruch; schmeckt äufserst bitter, wirkt drastisch, purgirend. Löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Chlor fällt die wässerige Lösung; Säuren und zerfliefsliche Salze bringen einen schmierigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag hervor. Die Auflösung des Colocynthins wird durch mehrere Metalloxidsalze, aber nicht durch Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser gefällt.

*Bryonin*. — In der Wurzel von *Bryonia alba* und *dioica*. Der aufgekochte und filtrirte Saft der Wurzel wird mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das verdampfte Filtrat mit Alkohol ausgezogen. (*Brandes.*) Oder der durch Absetzenlassen von der Stärke befreite Saft wird nach dem Aufkochen filtrirt, verdampft, der Rückstand mit Alkohol digerirt, die Auflösung wieder verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches das Bryonin aufnimmt, das man durch Verdampfen daraus gewinnt. (*Dulong.*) — Röthlich braune, im reinsten Zustande gelblich weifse Masse, schmeckt anfangs süfslich, dann etwas stechend, äufserst bitter; löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether; wird von Chlor nicht zersetzt, von Schwefelsäure mit blauer, hernach grüner Farbe gelöst; entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. Von Alkalien wird es nicht verändert, die wässerige Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxid weifs, durch Chlorgold gelb, durch salpetersaures Quecksilberoxidul und Bleiessig weifs, durch Gallustinctur grauweifs gefällt. — Wirkt drastisch purgirend, giftig.

*Mudarin* nennt *Duncan* den stark brechenerregenden Stoff der Wurzelrinde von *Calotropis Mudarii*. Man erhält es beim Verdampfen der wässerigen Lösung des alkoholischen Extracts der Wurzelrinde als braune, durchsichtige, extractähnliche Masse. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen unlöslich. Die wässerige Auflösung wird bei 35° gallertartig, bei höherer Temperatur coagulirt sie, indem sich eine pechartige Masse abscheidet, die sich beim Erkalten erst nach einigen Tagen wieder löst.

*Scillitin*, *Meerzwiebelbitter*. — Aus dem eingedickten Saft der Meerzwiebeln (von *Scilla maritima*) durch Behandeln mit Weingeist, Abdampfen, Wiederlösen in Wasser, Versetzen der Lösung mit Bleizucker, Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen zu erhalten. Farblose, zerreibliche Masse, von ekelhaft bitterem, dann süfslichem Geschmack. Wird an der Luft feucht, leichtlöslich in Wasser (nach *Tilloy* schwerlöslich), löslich in Weingeist, unlöslich in Aether; wird durch essigsaures Bleioxid nicht gefällt. Wirkt brechenerregend, purgirend, im reinsten Zustande giftig (*Tilloy*).

*Narcitin*. In allen Theilen der Wiesennarcisse (*Narcissus Pseudo-*

*Narcissus*), sowie in anderen Narcissen enthalten. — Weifs, durchscheinend, von schwachem Geruch und Geschmack, zerfliefslich, löslich in Wasser, Alkohol und Säuren. Die getrocknete Zwiebel soll 37 pCt., die Blüthen 25 pCt. enthalten. Wirkt brechenerregend. (*Jourdain.*)

*Cytisin.* — Bei ähnlicher Behandlung des weingeistigen Extracts der Früchte des Bohnenbaums (*Cytisus Laburnum*) erhält man eine gelbgrüne, bittere Masse, deren Auflösung durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxid gefällt wird. Bewirkt Schwindel und Erbrechen. (*Chevallier* und *Lassaigne.*) — Ist nach *Peschier* nichts anderes als die folgende Substanz.

*Cathartin, Sennesblätterbitter.* In den Sennesblättern (von *Cassia lanceolata* und *Senna* u. s. w.) nach *Lassaigne* und *Feneulle,* sowie in *Cytisus alpinus, Anagyris foetida* und *Coronilla varia* nach *Peschier* und *Jaquemin* enthalten. — Wird ähnlich wie Scillitin dargestellt. — Gelbbraune, nicht kristallisirbare, durchsichtige Masse, von bitterem, ekelhaftem Geschmack, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Alkalien gebräunt, von Bleiessig und Gallustinctur hellgelb gefällt; liefert beim Erhitzen stickstofffreie Produkte.

Dem Cathartin ähnlich ist nach *Gerber* die bittere, brechen- und purgirenerregende Substanz der Rinde von *Rhamnus frangula.*

*Antiarin.* — Formel $C_{14} H_{20} O_5$. (*Mulder.*) — Macht das wirksame Princip des *Upas Antiar* aus, worunter man das Gummiharz von *Antiaris toxicaria,* einem auf Borneo, Sumatra und Java wachsenden Baume, versteht. Das *Upas Antiar* enthält, nach *Mulder's* Analyse, in 100 Theilen: Pflanzeneiweifs 16,14, Gummi 12,34, Harz 20,93, Myricin 7,02, Antiarin 3,56, Zucker 6,31 und Extractivstoff 33,70. — Man erhält das Antiarin daraus durch Ausziehen mit Alkohol, Behandeln des alkoholischen Extracts mit Wasser und Verdampfen bis zum Syrup, wo es in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen anschiefst, die durch einmaliges Umkristallisiren rein werden. — Das Antiarin ist geruchlos, schwerer als Wasser, löslich in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und 2792 Th. Aether von 22,5° in 27,4 Th. Wasser von 100°. Es ist unveränderlich an der Luft, löslich in verdünnten Säuren; concentrirte Schwefelsäure färbt es bei gewöhnlicher Temperatur braun; Salpeter- und Salzsäure lösen es scheinbar ohne Zersetzung auf, ebenso Ammoniak und Aetzkali. Die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch; bei 220,6° schmilzt es zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit, nach dem Erkalten bleibt eine glasartige Masse. Bei 240°,5 wird es braun, sublimirt nicht und stöfst saure Dämpfe aus. Das kristallisirte Antiarin enthält 13,44 pCt. Wasser, was auf 1 At. Antiarin 2 At. Wasser beträgt. Das Antiarin bringt in allen Fällen, schon auf die Wunde eines Thiers gebracht, den Tod hervor, welchem Erbrechen, Convulsionen und Diarrhöen vorangehen. Die tödtliche Wirkung wird durch Beimischung von löslichen Substanzen, Zucker u. s. w., beschleunigt.

*Zanthopicrin.* — Von *Chevallier* und *Pelletan* in der Rinde von *Zanthoxylum Clava Herculis* (*Z. caribaeum Lam.*) entdeckt. — Man erhält es, indem die Rinde mit Alkohol ausgezogen, der Auszug verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt wird. Das in beiden Flüssigkeiten Unlösliche wird in Alkohol gelöst; beim freiwilligen Verdampfen schiefst das Zanthopicrin in Kristallen an. — Grünlichgelbe, seidenglänzende, verworrene Nadeln, die äufserst bitter und zusammenziehend schmecken, die Absonderung des Speichels vermehren, geruchlos und luftbeständig sind. Reagirt weder sauer noch alkalisch, sublimirt beim Erhitzen theilweise, leichtlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Aether; wird durch Chlor erst nach längerer Einwirkung zersetzt, leichter durch unterchlorigsaures Natron. Schwefelsäure färbt es braun, die Farbe verschwindet aber wieder beim Neutralisiren der Säure; durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zersetzt; Salpetersäure färbt es röthlich, Salzsäure verändert es nicht. Die Auflösung wird durch die meisten Salze nicht gefällt, oder wenigstens nur in-

sofern als sich Zanthopicrin flockig abscheidet, wenn die Auflösungen concentrirt sind; nur Goldchlorid bewirkt einen orangefarbenen, in Wasser und Ammoniak unlöslichen, aber in Weingeist löslichen Niederschlag; aus der weingeistigen Auflösung wird durch Zinnauflösung Goldpurpur gefällt. — Bis jetzt wurden noch keine Versuche über die medicinische Wirkung des Zanthopicrins angestellt, aber auf den Antillen benutzt man die Rinde von *Zanthoxylum Clava Herculis* als Arzneimittel.

## *Picrotoxin.*

*Synonyme:* Kokkelkernbitter, Kokkulin, Menispermin.

*Boullay* entdeckte dasselbe 1812; später glaubte er, es sey eine organische Base, was von *Casaseca* widerlegt wurde. Es findet sich in den Kokkelskörnern (von *Menispermum Cocculus*).

§. 202. *Darstellung.* Man zieht die entschälten Kokkelskörner mit Weingeist aus und destillirt den Weingeist vom Auszug in gelinder Wärme ab; das Picrotoxin findet sich unter einer Schichte fettem Oel kristallisirt. Das Oel entfernt man, preſst das Picrotoxin noch zwischen Fliefspapier, um es von Oel zu befreien, löst es in Weingeist, filtrirt durch Thierkohle und verdampft in gelinder Wärme. (*Merck.*) — *Wittstock* preſst die entschälten Kokkelskörner vorher aus, zieht den Rückstand 3mal mit Alkohol von 0,835 spec. Gew. aus, destillirt den Weingeist ab, löst den Rückstand in Wasser, nimmt das Oel ab, filtrirt und kristallisirt das Picrotoxin durch gelindes Verdampfen der Flüssigkeit. *Pelletier* und *Couerbe* behandeln den Rückstand des weingeistigen Auszugs der Kerne mit kochendem Wasser und versetzen die abgegossene Flüssigkeit mit etwas Säure; beim Erkalten kristallisirt das Picrotoxin heraus. — *Boullay* kocht die entschälten Kokkelskörner mit Wasser aus, verdampft den Auszug zur Honigdicke, versetzt ihn mit Magnesia oder Baryt (vortheilhafter wohl Kalk), verdampft zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit Alkohol und verdampft; oder er zieht das wässerige Extract mit Weingeist heifs aus, läſst den Auszug einige Tage ablagern, wo sich fettes Oel abscheidet, verdampft, behandelt den Rückstand mit Magnesia u. s. w. wie vorher. Zur Reinigung wird das Picrotoxin noch mit Thierkohle behandelt; auch kann das Extract vorher durch Bleiessig und Schwefelwasserstoff entfärbt und die stark verdampfte weingeistige Lösung mit kohlensaurem Kali zerlegt werden, wo nach einiger Zeit das Picrotoxin kristallisirt. — Nach *Meiſsner* erhält man schon durch bloſses Verdampfen der Abkochung von Kokkelskörnern Kristalle von Picrotoxin.

§. 203. *Eigenschaften.* Weifse, durchsichtige, vierseitige Säulchen oder sternförmig gruppirte Nadeln; luftbeständig, geruchlos, schmeckt unerträglich bitter; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, wird in höherer Temperatur zersetzt, ohne zu schmelzen. Löst sich in 150 Th. kaltem, in 25 Th. kochendem Wasser und in 3 Th. kochendem Alkohol von 0,800 spec. Gew.; es ist auch in Aether löslich, aber nicht in fetten und flüchtigen Oelen. In Säuren, namentlich in Essigsäure, löst es sich leichter als in Wasser, ohne damit salzartige Verbindungen einzugehen; auch in Alkalien ist es leicht löslich.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Picrotoxin eine safrangelbe, nach und nach rothgelb werdende Auflösung; mit Salpetersäure entsteht Kleesäure. Mit Bleioxid geht das Picrotoxin eine lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Verbindung ein.

Die vorhandenen, von *Pelletier* und *Couerbe*, *Oppermann* und zuletzt von *Regnault* angestellten Analysen des Picrotoxins weichen etwas von einander ab, so dafs über seine Zusammensetzung noch Zweifel herrschen. Es sind folgende:

| | *Pell.* u. *Couerbe.* | *Oppermann.* | *Regnault.* |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,91 | 61,43 — 61,53 | 60,21 — 60,47 |
| Wasserstoff | 6,00 | 6,11 — 6,22 | 5,83 — 5,70 |
| Sauerstoff | 33,09 | 32,40 — 32,25 | 33,96 — 33,83 |

*Pelletier* und *Caventou* berechneten hieraus die Formel $C_{12}\,H_{14}\,O_5$, *Oppermann* $C_{10}\,H_{12}\,O_4$.

Das Picrotoxin ist, als wirksames Princip der Kokkelskörner, giftig; es bewirkt, innerlich genommen, Rausch, Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod.

*Unterpicrotoxinsäure.* — Bei Behandlung des weingeistigen Extracts der Schalen der Kokkelskörner mit kochendem Wasser, sehr verdünnter Säure und Aether, erhielten *Pelletier* und *Couerbe* eine dunkelbraune Masse als Rückstand, welche sie mit obigem, unpassenden Namen bezeichnen. Sie ist löslich in Alkohol und Alkalien, wird aus der Auflösung in den letzteren durch Säuren gefällt. Die damit angestellte Analyse hat keinen Werth.

## *Columbin (Columbium).*

Von *Wittstock* 1830 entdeckt. — Findet sich in der *Columbowurzel* von *Menispermum palmatum.*

**§. 204.** *Darstellung.* Die Columbowurzel wird mit dem 2—3fachen Gewicht Alkohol von 0,835 spec. Gew. ausgezogen und der Alkohol von dem Auszug bis auf ⅓ abdestillirt, wo nach einigen Tagen unreines Columbin anschiefst, welches mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und mit Thierkohle behandelt wird. Beim Verdampfen des Filtrats bleibt reines Columbin. — Oder man zieht die Wurzel mit Aether aus und überläfst den Auszug der freiwilligen Verdunstung.

**§. 205.** *Eigenschaften.* Kristallisirt in farblosdurchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, oder in zarten weifsen Nadeln, schmeckt sehr bitter, geruchlos, luftbeständig, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt in gelinder Hitze und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. In kaltem Wasser, Weingeist und Aether ist es wenig löslich, kochender Weingeist von 0,835 löst $1/40$ — $1/30$ seines Gewichts, in ätherischen Oelen ist es etwas löslich, leichter in Kalilauge, woraus es durch Säuren unverändert gefällt wird. Salpetersäure löst es ohne Zersetzung, Wasser fällt die Auflösung theilweise; Salzsäure wirkt nur unbedeutend auf Columbin; concentrirte Schwefelsäure löst es erst mit orangegelber, dann dunkelrother Farbe auf, Wasser fällt die Lösung rostfarben. In Essigsäure ist es sehr leicht löslich, die Auflösung schmeckt unerträglich bitter, beim Verdampfen kristallisirt das Columbin aus der sauren Auflösung in regelmäfsigen Prismen. Die Auflösungen des Columbins werden von keinem Metallsalze, auch nicht von Gallustinctur gefällt.

Nach einer Analyse von *J. L.* enthält das Columbin 66,36 Kohlenstoff, 6,17 Wasserstoff und 27,47 Sauerstoff.

*Anwendung.* Bis jetzt benutzt man das Columbin nicht als Heilmittel; es macht aber den wirksamen Bestandtheil der officinellen Columbowurzel aus.

*Quassiin.* Von *Winkler* dargestellt und von *Wiggers* näher untersucht. Macht den bittern Bestandtheil des Holzes von *Quassia amara* und *excelsa* aus. — Die filtrirte Abkochung des zerkleinerten Quassienholzes wird bis auf $^{1}/_{4}$ vom Gewicht des angewandten Holzes eingedampft, nach dem Erkalten mit Kalkhydrat versetzt, wodurch Pectin und andere Bestandtheile des Holzes ausgeschieden werden. Nach eintägiger Berührung mit dem Kalk wird das Filtrat fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 80 — 90procentigem Alkohol ausgezogen. Die Lösung hinterläfst nach der Verdunstung eine hellgelbe, kristallinische, an der Luft feucht werdende, bittere Masse, woraus das Quassiin durch wiederholte Behandlung mit möglichst wenig absolutem Alkohol, Vermischen der Auflösung mit viel Aether und Verdunsten des Filtrats erhalten wird. Zuletzt giefst man die ätherhaltige Lösung auf etwas Wasser und läfst freiwillig verdunsten. Man erhält sehr kleine, weifse, undurchsichtige, wenig glänzende Prismen, die luftbeständig, geruchlos, aber sehr bitter sind. Durch freiwillige Verdunstung der Auflösung des Quassiins in absolutem Alkohol oder Aether, ohne Wasser, erhält man es als durchsichtigen Firnifs, der bei Berührung mit Wasser weifs und undurchsichtig, nicht kristallinisch wird. Beim Erhitzen schmilzt das Quassiin wie ein Harz und verliert 1,76 pCt. hygroscopisches Wasser; nach dem Erkalten bildet es eine durchsichtige, etwas gelbliche, sehr spröde Masse. In höherer Temperatur wird es dünnflüssiger, färbt sich braun, verkohlt und liefert saure, ammoniakfreie Produkte. 100 Th. Wasser von 12° lösen 0,45 Th. Quassiin auf; die Löslichkeit wird durch Salze und leichtlösliche organische Substanzen vermehrt. Die wässerige Lösung wird durch Gerbsäure weifs gefällt; Iod, Chlor, Sublimat, Eisen- und Bleisalze bringen darin keinen Niederschlag hervor. In Alkohol, namentlich wasserfreiem, löst sich das Quassiin sehr leicht, weniger in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. wird es ohne Farbenveränderung aufgenommen; beim Erhitzen bildet letztere Säure damit Kleesäure. — Bei der Analyse des Quassiins erhielt *Wiggers* 66,77 Kohlenstoff, 6,91 Wasserstoff und 26,32 Sauerstoff, woraus er die Formel $C_{20}\,H_{25}\,O_6$ entwickelt, wahrscheinlich ist sie aber $C_{20}\,H_{24}\,O_6$, wodurch die ungerade Anzahl der Wasserstoffatome vermieden ist.

*Lupulin, Lupulit, Hopfenbitter.* — Aus dem gelben Staub der weiblichen Hopfenblumen (von *Humulus Lupulus*) durch Ausziehen mit Alkohol, Vermischen des verdampften Auszugs mit Wasser, wodurch Harz abgeschieden wird, Sättigen der wässerigen Flüssigkeit mit Kalk, zur Entfernung von Gerbsäure und Aepfelsäure, Behandeln des verdampften Filtrats mit Aether und Auflösen in Alkohol zu erhalten. — Weifs, gelblich und undurchsichtig oder röthlichgelb und durchsichtig, geruchlos, hopfenartig bitter, löslich in 5 Th. Wasser von 100°, reagirt weder sauer noch alkalisch, unveränderlich von verdünnten Säuren und Alkalien, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Produkte. (*Payen*, *Chevallier* und *Pelletan.*) — Der Hopfenstaub, welcher von *Yves* auch Lupulin genannt wurde, enthält aufser diesem Bitterstoff noch ohngefähr 2 pCt. eines farblosen, in Wasser löslichen, flüchtigen aromatischen Oels, welches Schwefel zu enthalten scheint und ein rothgelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz.

*Lactucin, Lattigbitter (Lactucarium).* — Aus Lattich (*Lactuca sativa*, auch *Lactuca virosa* und *L. Scariola*) durch Einschnitte in die Stengel und Blätter, Sammeln des ausfliefsenden Milchsaftes und Trocknen desselben zu erhalten. Das Sammeln geschieht am besten in den frühen Morgenstunden; man nimmt den erhärtenden Saft vorsichtig mit einem silbernen

Messer ab, ohne die Oberhaut zu verletzen. — **Hellgraubraune** (von *Lactuca sativa*) **oder gelbröthlichbraune** (von *Lactuca virosa*), **feste, zerreibliche, doch etwas zähe, luftbeständige Masse, von starkem eigenthümlichem, opiumähnlichen Geruch und sehr bitterem Geschmack. Wirkt narkotisch, beruhigend. Ist nur theilweise in Weingeist, Aether oder Wasser löslich.** — Das eigentliche *Lactucin*, welches wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil des Milchsaftes obiger Pflanzen ausmacht, erhält man durch Ausziehen des feinzerriebenen Lactucariums mit einem Gemisch von Weingeist und $^1/_{80}$ concentrirtem Essig und Fällen des mit Wasser versetzten Auszugs mit Bleiessig. Das durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreite Filtrat wird in gelinder Wärme verdampft und der Rückstand entweder mit Aether oder besser zuerst mit Alkohol ausgezogen und dann das alkoholische Extract mit Aether behandelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt reines Lactucin. (*Walz*.) Bildet, wenn es durch freiwilliges Verdunsten gewonnen ist, gelbgefärbte, unter der Loupe als verworrene Nadeln erkennbare Kristalle; beim schnelleren Verdampfen erhält man es als gelbliches, körniges, zwischen den Fingern etwas klebendes, geruchloses, stark und anhaltend bitter schmeckendes Pulver. Löst sich in 60—80 Th. kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether. Die Lösungen schmecken sehr bitter, dem frischen Milchsafte ähnlich, reagiren weder sauer noch basisch. Von verdünnter Salz- und Salpetersäure wird es nicht zersetzt, Salpetersäure von 1,48 verwandelt es in ein braunes geschmackloses Harz; concentrirte Schwefelsäure färbt es braun; in Essigsäure ist es löslicher als in Wasser. Schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Masse; liefert beim Zersetzen mit Alkalien ammoniakfreie Produckte. Die wässerige Lösung des Lactucins wird durch kein Reagens gefällt. Der eingetrocknete Milchsaft des Giftlattichs enthält, aufser *Lactucin*, noch Spuren eines ätherischen Oels, eine in Aether leicht und eine andere in Aether schwer lösliche fette Materie, ein gelbrothes geschmackloses Harz, grünlichgelbes kratzendes Harz, Zucker, Gummi, Pectinsäure, eine braune humusartige Säure, eine braune basische Substanz, Pflanzeneiweifs, Kleesäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Salpetersäure, Kali, Kalk und Magnesia. Die von *Pfaff* und *Link* als *Lactucasäure* beschriebene Säure ist nichts anderes als *Kleesäure* (*Walz*).

Unter *Thridacium, Thridace* wird auch ein Produkt verstanden, welches man durch Auspressen der von dem Mark befreiten Stengel, Blüthen und Blätter der Pflanze und Verdampfen des filtrirten Safts in gelinder Wärme erhält. Braungelbes, an der Luft zerfliefsliches, in Wasser leicht lösliches Extract; röthet Lackmus und besitzt einen dem eingetrockneten Milchsafte ähnlichen Geruch und Geschmack. — Das Lactucarium und Thridacium werden, ähnlich dem Opium, als Arzneimittel angewendet. — Hierher kann man vielleicht noch das

*Opiumextract* oder den *Extractivstoff des Opiums* zählen, welcher die Hälfte des Opiums ausmacht. Man erhält ihn gelegentlich aus dem Opium bei Bereitung des Morphiums und der Mohnsäure. Möglichst von allen Beimischungen befreit ist es eine schwarzbraune, harte, im Bruch glänzende, leicht zerreibliche, sauer reagirende Masse von Opium-Geruch und Geschmack; schwerlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, leichtlöslich in Essigsäure und ätzenden Alkalien, Säuren fällen die alkalische Lösung zum Theil, Alkalien die saure. Gallustinktur fällt die wässerige Lösung stark weifsgelb, salzsaures Eisenoxid färbt sie braunschwarz. Ob dieses Extract narkotische Wirkungen äufsert, ist nicht untersucht. In keinem Fall kann es als ein reines Pflanzenprodukt angesehen werden, es enthält wohl immer noch von den ausgeschiedenen Stoffen. (Vergl. hierüber, so wie über *Opium-Mark*, Magaz. für Pharm. Bd. 15. S. 165. und Annalen der Pharmacie Bd. 5. S. 151 u. 157.)

*Ergotin.* Von *Wiggers* 1831 entdeckt. — Macht den wirksamen (?) Bestandtheil des *Mutterkorns* (*Secale cornutum*) aus. — Man erhält es,

nachdem das zerstofsene Mutterkorn mit Aether ausgezogen ist, um Fett und Wachs zu entfernen, durch Behandeln desselben mit kochendem Alkohol, Verdunsten des Auszugs zur Extractconsistenz und Behandeln des Extracts mit kaltem Wasser, wo Ergotin zurückbleibt. — Ein braunrothes, scharf und bitterlich schmeckendes, beim Erwärmen eigenthümlich widerlich aromatisch riechendes Pulver, weder sauer noch basisch reagirend. Unschmelzbar, unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es unter Ausstofsen eines eigenthümlichen Geruchs. In Wasser (?) und Aether ist es unlöslich, leicht löslich in Weingeist mit rothbrauner Farbe, Wasser trübt die geistige Lösung; unlöslich in verdünnten Säuren, aber löslich in concentrirter Essigsäure, Wasser fällt die Lösung graubraun; auch löslich in Aetzkalilauge, Säuren fällen die Lösung. Salpetersäure zerstört das Ergotin in der Wärme und löst es mit gelber Farbe auf, ohne Kleesäure oder Schleimsäure zu bilden; Vitriolöl löst es mit rothbrauner Farbe, Wasser fällt daraus einen graubraunen Niederschlag. Das Ergotin wirkt narkotisch (?) *giftig*, langsam tödtend. *Bestandtheile?* (Vergl. *Wiggers* in den Annalen der Pharmacie Bd. I. S. 171 ff.).

*Porphyroxin.* Im bengalischen Opium von *Merck* gefunden. — Das gepulverte Opium wird zuerst mit Aether, dann mit Wasser, welches etwas kohlensaures Kali enthält, ausgezogen, und nun von neuem mit Aether gekocht. Der letzte Auszug hinterläfst Codein, Thebain und Porphyroxin. Sie werden in Salzsäure gelöst, und mit Ammoniak gefällt, wobei Codein gelöst bleibt. Von dem mit niedergefallenen Thebain trennt man das Porphyroxin durch Behandlung mit Weingeist. — Das Porphyroxin kristallisirt in feinen glänzenden Nadeln, ist weder sauer noch basisch, concentrirte Säuren färben es olivengrün. Weingeist, Aether und verdünnte Säuren lösen es leicht ohne Farbenveränderung auf, Alkalien schlagen es aus der sauren Auflösung als lockere, voluminöse Masse nieder, welche beim Erwärmen harzartig zusammenschmilzt und dann leicht zerreiblich ist. Die Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren färben sich beim Kochen roth, Alkalien fällen es daraus wieder weifs, es löst sich aber hernach auch in Essigsäure mit rother Farbe, obschon es im unveränderten Zustande durch Essigsäure beim Erhitzen nicht gefärbt wird. Die purpurrothe Lösung in Salzsäure wird durch Gerbstoff und Zinnsalz lackartig, durch Goldchlorid schmutzigroth, durch Bleizucker rosenroth gefällt. (*Merck.*)

*Saponin.* In der Wurzel von *Saponaria officinalis* und *Gypsophila Struthium* enthalten. Durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit kochendem Alkohol von 36° B., Filtriren, Abdestilliren des Alkohols und wiederholtes Behandeln des rückständigen Extracts mit Alkohol, so lange noch beim Erkalten Saponin herausfällt, erhält man es als eine weifse, unkristallisirbare, leicht zerreibliche, anfangs süfsliche, dann anhaltend scharf, stechend kratzend schmeckende, geruchlose Masse. Das Pulver erregt, in der geringsten Menge in die Nase gebracht, heftiges Niesen. Das Saponin reagirt weder sauer noch basisch, löst sich leicht in Wasser; auch die sehr verdünnte wässerige Lösung schäumt noch stark beim Schütteln. Es ist in 500 Th. wasserfreiem, siedendem Alkohol löslich, und fällt beim Erkalten der Lösung wieder gröfstentheils heraus; wässeriger Weingeist löst es leichter; in Aether ist es unlöslich. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. zersetzt das Saponin in ein saures gelbes Harz, Schleimsäure und Kleesäure; Alkalien verwandeln es in Saponinsäure. — Nach einer Analyse von *Bussy* enthält das Saponin in 100 Th. 51,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 41,6 Sauerstoff. — Bis jetzt ist das Saponin nicht officinell. Die Wurzel dient zum Reinigen der Zeuge.

*Saponinsäure (Aesculinsäure, Fremy).* Entsteht bei Behandlung von Saponin mit Säuren und Alkalien. Löst man Saponin in verdünntem wässerigem Kali auf, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so löst sich saponinsaures Kali in dem Weingeist auf, das bei Zerlegung mit einer Säure die Saponinsäure liefert. Weifses Pulver, unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heifsem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt in höherer Temperatur unter Zer-

setzung und liefert bei der trockenen Destillation kein kristallinisches Product. Die Saponinsäure ist eine so schwache Säure, dafs sie die Kohlensäure aus ihren Verbindungen nicht auszutreiben vermag. — Besteht nach der Analyse aus 57,3 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 34,4 Sauerstoff, was der Formel $C_{26}$ $H_{46}$ $O_{12}$ entspricht. (*Fremy.*)

*Smilacin.* — *Synon.*: *Pariglin, Salseparin, Parillinsäure.* — Von *Pallota* in der Sarsaparille (von *Smilax Sarsaparilla*) gefunden. — Kristallisirt aus dem bis auf $\frac{1}{8}$ verdampften und durch Thierkohle entfärbten alkoholischen Auszug der Wurzel. Durch Umkristallisiren wird es rein erhalten (*Thuebeuf, Poggiale*). Das durch freiwillige Verdunstung der alkoholischen Auflösung kristallisirte Smilacin bildet feine, farb- und geschmacklose Nadeln. Leichtlöslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwieriger in kaltem; auch in Aether, flüchtigen und wenig in fetten Oelen löslich; die wässerige und alkoholische Auflösung schäumt beim Schütteln. Löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien und scheidet sich bei der Neutralisation dieser Auflösungen wieder unverändert ab. Von Salpetersäure wird es theilweise zersetzt, Schwefelsäure färbt es zuerst dunkelroth, dann violett, endlich gelb, durch Wasser wird es daraus wieder gefällt.

Das Smilacin ist von *Poggiale, Thuebeuf* und *Petersen* auf seine Zusammensetzung untersucht worden. Es enthält 8,56 pCt. Wasser und nach der Analyse des letzteren 63,63 Kohlenstoff, 9,09 Wasserstoff und 27,28 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{15}$ $H_{26}$ $O_5$ entwickelt, welche 63,39 Kohlenstoff, 8,96 Wasserstoff und 27,64 Sauerstoff verlangt.

Unter dem Namen *Chinovabitter* beschrieb *Winkler* eine von ihm aus der *China nova* dargestellte Substanz, von welcher *Buchner* jun. zeigte, dafs sie in ihren Eigenschaften mit dem Smilacin identisch sey. Nach der Analyse von *Petersen* enthält es 67,61 Kohlenstoff, 8,99 Wasserstoff und 23,40 Sauerstoff, was der Formel $C_{15}$ $H_{24}$ $O_4$ entspricht, welche sich von der des Smilacins nur durch 1 At. Wasser unterscheidet, welches das letztere mehr enthält.

*Senegin, Polygalasäure, Polygalin.* — Von *Gehlen* zuerst entdeckt, später von *Feneulle, Peschier* und am ausführlichsten von *Quevenne* untersucht. Ist in der *Polygala Senega* und *virginea* enthalten. — Man erhält es, indem man den wässerigen Auszug der Polygala mit Bleizucker fällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, verdampft, den Rückstand mit Alkohol von 36° auszieht, wieder verdampft, das alkoholische Extract, nachdem es vorher mit Aether behandelt wurde, in Wasser löst und mit basisch essigsaurem Bleioxid fällt. Der so erhaltene Niederschlag liefert, nach dem Auswaschen, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Behandeln des verdampften Filtrats mit Alkohol, das Senegin im reinen Zustande. — Es ist weifs, pulvrig, geruchlos, anfangs fast geschmacklos, später jedoch sehr scharf, im Schlunde zusammenziehend wirkend; an der Luft unveränderlich; erregt im gepulverten Zustande Niesen; nicht flüchtig; in kaltem Wasser langsam, in heifsem leichter, auch in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen. — Das Senegin zersetzt die kohlensauren Alkalien nicht. Es löst sich leicht in ätzenden alkalischen Flüssigkeiten ohne sie zu neutralisiren. — Läfst man Senegin 24 Stunden mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Salzsäure in Berührung, so wird es gallertartig, in Wasser fast unlöslich und in seinen Eigenschaften überhaupt verändert.

*Quevenne* fand bei der Analyse des Senegins 55,70 Kohlenstoff, 7,53 Wasserstoff und 36,77 Sauerstoff, was der Formel $C_{22}$ $H_{36}$ $O_{11}$ entspricht.

*Guajacin.* Von *Trommsdorff* in dem *Guajakholz* und der *Rinde* entdeckt. — Wird erhalten, indem das Holz oder die Rinde mit Alkohol aus-

gezogen, der Alkoholauszug mit Wasser vermischt, abdestillirt, die wässerige Flüssigkeit vom Harz getrennt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, der geistige Auszug verdampft, der trockene Rückstand in Wasser aufgenommen und das Filtrat mit einer starken Säure, verdünnter Schwefelsäure u. s. w., versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht, den man mit Wasser auswäscht. — Es ist eine dunkelgelbe, feste Masse, die zerrieben ein hellgelbes Pulver gibt; luftbeständig, geruchlos, schmeckt sehr kratzend, der Senega ähnlich und bitter; in kaltem Wasser wenig, aber leicht in heifsem, leichter in Alkohol löslich, die Lösungen reagiren weder sauer noch basisch; unlöslich in Aether. Alkalien verändern die wässerige Lösung nicht; starke Säuren fällen aber das Guajacin als ein gelbes Pulver, das später harzartig zusammenklebt, schwere Metallsalze fällen sie nicht, nur Bleiessig bewirkt schwache Trübung. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entwickelt aromatisch riechende, ammoniakfreie Dämpfe und verbrennt unter Luftzutritt. Salpetersäure verwandelt es anfangs in eine gelbe harzige Substanz, später bildet sich Kleesäure. — An sich nicht officinell. Macht jedoch einen wirksamen Bestandtheil des Guajaks aus, und ist die Ursache des kratzenden Geschmacks des Guajakharzes. — Vergl. *Trommsdorff* in dessen Journal n. R. Bd. 21. St. 1. S. 10.

*Plumbagin.* — Von *Dulong d'Astafort* aus der Wurzel von *Plumbago europaea* 1828 erhalten. Man zieht die Wurzel mit Aether aus und dampft ab, den Rückstand behandelt man wiederholt mit kochendem Wasser, wo unreines Plumbagin kristallisirt, welches durch wiederholtes Lösen in Aether oder ätherhaltigem Weingeist und Verdampfen zu reinigen ist. Aus dem Wurzelrückstand läfst sich noch durch Behandeln mit Alkohol, Aether u. s. w. Plumbagin ausziehen. — Das Plumbagin kristallisirt in feinen, oft büschelförmig vereinigten orangegelben Nadeln oder Prismen, von anfangs süfslich reizendem, dann brennend scharfem Geschmack; ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich in der Hitze zum Theil unverändert; reagirt weder sauer noch alkalisch; ist kaum löslich in kaltem, aber mehr löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; Wasser trübt die geistigen Lösungen, kalte concentrirte Schwefel- und Salpeter-Säure bilden damit eine gelbe Lösung, woraus Wasser gelbe Flocken niederschlägt; Alkalien färben die wässerige Lösung schön kirschroth, Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Bleiessig färbt sie auch roth, unter Bildung eines carmoisinrothen Niederschlags. Neben Plumbagin enthält die Wurzel ein wenig untersuchtes Fett, welches den Händen eine bleigraue Farbe ertheilt, woher die Wurzel ihren Namen hat.

*Arthanitin, Cyclamin.* Von *Saladin*, dann *Buchner* und *Herberger* aus dem *Schweinsbrod* (der Wurzel von *Cyclamen europaeum*) dargestellt. — Wird erhalten, indem man die frische Wurzel mit Weingeist auszieht, den Auszug verdampft, den Rückstand zuerst mit Aether, dann mit kaltem Wasser behandelt, das Ungelöste ist Arthanitin, welches man wieder in Alkohol auflöst, mit Thierkohle behandelt, und kristallisirt. — *Eigenschaften:* Es kristallisirt in zarten weifsen Nadeln, die geruchlos sind, aber äufserst scharf kratzend und brennend schmecken, reagirt weder sauer noch basisch, wirkt brechenerregend und purgirend. In Wasser ist es schwerlöslich, 1 Theil bedarf gegen 500 Theile, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Oelen. Wird leicht zerstört, schon in der Kochhitze des Wassers wird es verändert und verliert seine Schärfe und leichte Löslichkeit in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure färbt es lebhaft violett, und verkohlt es in der Wärme. (Journal de chimie medicale t. VI. p. 417. und *Buchner's* Repertorium Bd. 37. S. 36.)

*Peucedanin.* — Von *Schlatter* 1832 in der *Haarstrangwurzel* (von *Peucedanum officinale*) entdeckt. — Formel: $C_4\ H_4\ O$ (*Erdmann, Zöppritz*). — Wird durch Ausziehen der Wurzel mit Weingeist und Verdampfen des Auszugs erhalten, das man durch Waschen mit Wasser und Alkohol und wiederholtes Umkristallisiren aus Aether von beigemengtem Harz reinigt. — Kristallisirt in büschelförmig vereinigten, zarten, lockern,

glänzend weifsen, durchsichtigen Prismen, ist geruchlos, auch fast geschmacklos, schmilzt bei 60° ohne Gewichtsverlust und wird nur langsam wieder fest, indem es zuerst einen zähen durchsichtigen Syrup bildet, in welchem sich nach und nach einzelne undurchsichtige Kerne bilden, bis endlich das Ganze zu einer wachsähnlichen Masse erstarrt. Beim Umrühren geht das Erstarren oft augenblicklich vor sich. Unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem 80procentigem Alkohol, leichter in heifsem; durch Wasser wird es daraus wieder gefällt. Die Auflösung schmeckt brennend scharf und anhaltend kratzend, ist neutral. Leicht löslich in Aether, auch in fetten und flüchtigen Oelen. Wässerige Säuren lösen es nicht, aber wässerige Alkalien, Säuren schlagen daraus das Peucedanin unverändert nieder. Concentrirte Schwefel-, Salz- und Essigsäure wirken in der Kälte nicht darauf, concentrirte Salpetersäure bildet damit beim Erwärmen unter Zersetzung eine goldgelbe Flüssigkeit, die durch Wasser nicht getrübt wird; mit Iod und Chlor geht es Verbindungen ein, die nicht näher untersucht sind. — Die Niederschläge, welche eine weingeistige Auflösung des Peucedanins mit mehreren Metallsalzen, schwefelsaurem Kupferoxid und essigsaurem Bleioxid bildet, enthalten kein Peucedanin. Mit essigsaurem Kupferoxid erhielt *Erdmann* einen Niederschlag, der 45,3 — 44,2 pCt. Kupferoxid enthielt. Beim Auflösen von wahrscheinlich aus alten Wurzeln dargestelltem Peucedanin in Aether blieb eine, bis auf die Unlöslichkeit in Aether, mit Peucedanin sich gleich verhaltende, weifse pulvrige Substanz zurück, deren Analyse zu der Formel $C_8 H_8 O_3$ führte, die sich von obiger, doppelt genommen, nur durch 1 At. Sauerstoff unterscheidet, den letztere mehr enthält. (*Erdmann.*)

*Imperatorin.* — Von *Osann* 1831 in der Meisterwurzel (von *Imperatoria Ostrutium*) gefunden. Formel: $C_{24} H_{24} O_5$ (*Fr. Döbereiner*). — Wird durch Ausziehen der Wurzel mit Aether erhalten. — Kristallisirt in farblos-durchsichtigen, langen und schiefen rhombischen Prismen, ist geruchlos, schmeckt sehr scharf und brennend, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei 75° und erstarrt wieder zu einer strahligen Masse von 1,192 spec. Gew.; in höherer Temperatur wird es zersetzt, unter Verbreitung eines scharfen Geruchs. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Olivenöl. Aus der Auflösung in Kalilauge wird es durch Säuren unverändert gefällt; in Schwefelsäure löst es sich mit braunrother, in Salpetersäure mit gelber Farbe; durch Wasserzusatz scheidet es sich wieder ab. Iod geht damit eine braunrothe Verbindung ein, welche das Iod beim Erwärmen wieder fahren läfst. (*Wackenroder.*)

*Phillyrin.* — Von *Carbonieri* in der Rinde von *Phillyrea media* und *latifolia* aufgefunden. — Die Rinde wird durch Kochen mit Wasser erschöpft, die Flüssigkeit etwas verdampft, mit Eiweifs geklärt und mit Kalkmilch etwas im Ueberschufs versetzt. Nach längerem Stehen wird das Abgesetzte abfiltrirt, geprefst, der schwarzgrüne Rückstand wiederholt mit Alkohol behandelt und der durch Thierkohle entfärbte Auszug nach dem Filtriren und Abziehen des Alkohols mit Wasser versetzt. Bei gelindem Verdampfen kristallisirt das Phyllirin in silberglänzenden Blättern. Es ist geruchlos, anfangs geschmacklos, dann bitter; wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser und in Alkohol; in Aether ist es wenig, in ätherischen und fetten Oelen gar nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, unter Zersetzung, mit rothbrauner Farbe. Salpetersäure erzeugt damit ein gelbes Harz, keine Oxalsäure. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in nicht gröfserer Quantität als von Wasser aufgenommen.

*Fraxinin.* — Von *Keller*, welcher es aus der Rinde von *Fraxinus excelsior* darstellte, für eine organische Base gehalten, was aber von *Buchner* und *Herberger* widerlegt wurde. — Der Auszug der Rinde wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und verdampft, wo das Fraxinin kristallisirt. — Feine sechsseitige, an der Luft unveränderliche Prismen. Leicht in Wasser und Weingeist,

schwer in Aether löslich. Die wässerige Lösung schmeckt sehr bitter und schillert, wahrscheinlich in Folge beigemischten Polychroms.

*Tanghinin.* — Von *Henry* j. und *Olivier* aus den von dem fetten Oele befreiten Mandeln von *Tanghinia madagascariensis* durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten dargestellt. — Kristallisirt aus der Auflösung in Alkohol von 0,815 spec. Gewicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft verwitternden Schuppen. Löslich in Wasser; schmilzt beim Erhitzen; zeigt weder saure noch basische Eigenschaften und ist stickstofffrei. Schmeckt äufserst brennend, bitter; wirkt, innerlich genommen, giftig.

*Melampyrin.* — Von *Hünefeldt* aus *Melampyrum nemorosum* dargestellt. — Die getrocknete, anfangs der Blüthezeit gesammelte Pflanze wird mit Wasser ausgekocht. Aus dem zur Consistenz eines Mellago eingedampften Auszuge scheidet sich nach längerem Stehen das Melampyrin krystallinisch aus. Aus der von den Kristallen abgegossenen Flüssigkeit läfst sich durch Fällen mit Bleisalzen, Kochen des Filtrats mit Bleiweifs, Ausfällen des Blei's aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen noch mehr gewinnen. — Farb-, geruch- und geschmacklose, wasserhelle Säulen, leichtlöslich in Wasser, wenig in Weingeist, unlöslich in Aether. Es ist stickstofffrei, vollkommen neutral und wird durch Blei- und andere Metalloxidsalze nicht gefällt.

*Meconin.* — Von *Couerbe* 1832 im Opium entdeckt. Formel: $C_5$ $H_5$ $O_2$ (?) (*Couerbe*). — Wird erhalten, indem Opium mit Wasser erschöpft, der Auszug bis auf 8° Baumé verdampft und mit verdünntem Ammoniak versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Wasser wohl gewaschen, sämmtliche ammoniakalische Flüssigkeiten zur Syrupdicke verdampft und 14 Tage bis 3 Wochen an einen kühlen Ort hingestellt, wo unreines Meconin mit mohnsauren Salzen u. s. w. anschiefst. Die zwischen Fliefspapier geprefsten Kristalle werden in kochendem Alkohol von 36° Baumé gelöst, der Alkohol bis auf $^1/_5$ abdestillirt; beim Erkalten fällt Meconin nieder; durch ferneres Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr. Man reinigt die Kristalle wieder durch Pressen und bringt sie mit kochendem Wasser in Berührung; das Meconin schmilzt ölartig und löst sich; man setzt so viel Wasser zu, bis alles durch Kochen gelöst ist, entfärbt die braune Flüssigkeit mit Thierkohle und filtrirt; beim Erkalten schiefst Meconin an, das durch Umkristallisiren aus Aether gereinigt wird. Das dem rohen Morphium-Niederschlag noch anhängende Meconin kann man durch Behandlung mit Aether gewinnen, wodurch letzteres neben Narcotin gelöst wird; man behandelt das vom Aether befreite unreine Meconin mit kochendem Wasser und Thierkohle, wodurch es von Narcotin und färbender Substanz befreit wird. — Das Meconin kristallisirt in weifsen, sechsseitigen Prismen, mit 2 Flächen zugespitzt, ist geruchlos, anfangs geschmacklos, später scharf schmeckend, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt bei 90° und destillirt bei 155° ohne zerlegt zu werden; beim Erkalten erstarrt es zu einer weifsen fettähnlichen Masse; verbrennt, an der Luft erhitzt, mit heller Flamme. Von kaltem Wasser erfordert es 266 Th., von kochendem etwas über 18 Th. zur Lösung, wobei es zuvor ölartig schmilzt; in Alkohol und Aether ist es viel leichter löslich, ebenso in ätherischen Oelen. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt. Von Alkalien, nicht aber von Ammoniak, wird das Meconin aufgelöst, ebenso von Salz- und Essigsäure. — Mit dem halben Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Meconin klar und farblos auf, beim Erwärmen und Verdunsten wird die Flüssigkeit dunkelgrün. Alkohol verwandelt die grüne Farbe in rosenroth, beim Verdunsten wird sie wieder grün. Wasser fällt daraus braune Flocken, unter rother Färbung der Flüssigkeit, welche durch Concentration wieder grün wird u. s. f. Ammoniak erhöht die rothe Farbe der verdünnten Flüssigkeit. Die durch Wasser gefällte braune Substanz löst sich in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit dunkel rosenrother Farbe. Blei-, Zinnsalze und Alaun fällen aus der alkoholischen Auflösung schöne Lackfarben. —

Salpetersäure verwandelt das Meconin in Nitromeconinsäure, Chlor in Mechloinsäure (siehe unten).

*Mechloinsäure, Mechlorsäure (Acide méchloique).* Entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Meconin. Formel: $C_{14}\ H_{14}\ O_{10}$ (*Couerbe*). — Behandelt man geschmolzenes Meconin mit Chlorgas, so erhält man eine blutrothe Masse, welche beim Erkalten zu gelbröthlichen Nadeln erstarrt, die fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in kochendem Alkohol ist, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in weifsen körnigen Kristallen anschiefst, mit einer gelben klebrigen, durch Aether zu entfernenden harzähnlichen Masse gemengt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 125°, verflüchtigen sich unter theilweiser Zersetzung bei 190—192° als gelbe Oeltropfen, welche wieder kristallinisch erstarren. Sie enthalten 5,43 Chlor, welches durch Silberoxid oder Kali entfernt werden kann. Aus der kochenden Auflösung in Aetzlauge krystallisirt, nach dem Sättigen mit Salpetersäure, die Mechloinsäure in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen oder kurzen vierseitigen Prismen, die bei 160° schmelzen und bei 165° flüchtig sind. Durch Behandlung der weingeistigen Lösung der chlorhaltigen Kristalle mit Silberoxid und Verdampfen des Filtrats erhält man die Säure ebenfalls. Sie reagirt stark sauer, ist in kochendem Wasser, Weingeist und Aether löslich; die Auflösung wird durch Blei- und Kupfersalze gefällt. Von Schwefel- und Salzsäure wird die Mechloinsäure nicht zersetzt, wohl aber von Salpetersäure.

Die harzähnliche Materie, welche sich neben den chlorhaltigen körnigen Kristallen aus dem Meconin bildet, und die durch Vermischen der Mutterlauge mit Wasser erhalten wird, enthält nach der Entfernung von allem Chlor durch Kochen mit kohlensaurem Natron 47,3 Kohlenstoff, 3,7 Wasserstoff und 48,9 Sauerstoff. (*Couerbe*).

*Nitromeconinsäure, Meconinsalpetersäure.* — Zersetzungsproduct des Meconins durch Salpetersäure. — Concentrirte Salpetersäure löst das Meconin mit schön goldgelber Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Beim Verdampfen der Auflösung bleibt eine gelbe kristallinische Masse zurück, welche aus der Auflösung in kochendem Wasser in gelben regelmäfsigen Kristallen anschiefst. Die Auflösung in Wasser und Alkohol reagirt sauer, ist gelb, die in Aether farblos, und wenige Tropfen Aether reichen hin, die Farbe der ersteren Lösungen zu vernichten. Die Kristalle schmelzen bei 150°, sublimiren bei 190° theilweise unverändert, unter Verbreitung nach bitteren Mandeln riechender Dämpfe. Concentrirte Säuren lösen die Nitromeconinsäure ohne Veränderung, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und die Säure kristallisirt in weifsen glänzenden Prismen heraus. Alkalien lösen sie leicht mit intensiv rothgelber Farbe, Eisensalze fällen die wässerige Lösung röthlichgelb, Kupfersalze grün. — *Couerbe*, welcher diese Säure entdeckte, fand bei ihrer Analyse 50,32 Kohlenstoff, 3,94 Wasserstoff, 6,36 Stickstoff und 39,37 Sauerstoff, woraus er die Formel $C_{20}\ H_{18}\ N_2\ O_{12}$ entwickelt, welche auch durch $C_{20}\ H_{18}\ O_7 + N_2\ O_5$ oder durch $C_{20}\ H_{18}\ O_9 + N_2\ O_3$ ausgedrückt werden kann.

*Cubebin.* — Von *Soubeiran* und *Capitaine* aus den Cubeben (von *Piper Cubeba*) zuerst rein dargestellt. — Das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöls zurückbleibende Mark wird mit Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract mit Aetzkali behandelt. Man wäscht das gefällte Cubebin mit etwas Wasser und reinigt es durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol. — Es ist weifs, geruch- und geschmacklos, aus kleinen Nadeln gruppenförmig vereinigt; verliert im leeren Raume bei 200° nichts an Gewicht und ist nicht flüchtig. In Wasser und kaltem Alkohol nur wenig löslich; 100 Th. absoluter lösen bei 12° 1,31, Alkohol von 82° löst 0,70 Th., in der Siedhitze aber so viel, dafs die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse gesteht. 100 Th. Aether lösen bei 12° 3,75 Th. Cubebin auf; es ist auch in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth. Es ist neutral und scheint keine Verbindungen einzugehen, so dafs sein wahres Atom-

gewicht nicht bestimmt werden konnte. — Der Analyse zufolge enthält es 67,90 Kohlenstoff, 5,64 Wasserstoff und 26,45 Sauerstoff, was am nächsten der Formel $C_{34}\ H_{34}\ O_{10}$ entspricht, die 68,19 Kohlenstoff, 5,56 Wasserstoff und 26,25 Sauerstoff verlangt.

*Monheim* beschreibt als Cubebin eine bei der Analyse der Cubeben erhaltene gelbgrüne, bei 24° schmelzende und bei 36° siedende, theilweise flüchtige Materie, deren Eigenschaften sich mit den Angaben von *Soubeiran* und *Capitaine* über das reine Cubebin nicht vereinigen lassen. Es ist wahrscheinlich, dafs *Monheim's* Cubebin ein Gemenge mehrerer Substanzen ist.

*Kämpferid.* — Von *Brandes* aus der *Radix Galangae* dargestellt. — Durch Ausziehen der Wurzel mit Aether im Deplacirungsapparat erhält man das Kämpferid mit einem balsamischen, braunen, zähen Körper gemengt, von dem es durch sehr oft wiederholtes Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten getrennt wird; das Kämpferid bleibt immer in Auflösung, während der braune Stoff sich zuerst abscheidet. — Es ist geschmack- und geruchlos, im reinen Zustande wahrscheinlich weifs, sonst immer gelblich, schmilzt erst über 100°, löst sich in 25 Th. Aether bei 15°, weniger leicht in Alkohol und kaum in Wasser. Essigsäure löst es beim Erhitzen auf, Ammoniak bringt in dieser Auflösung einen Niederschlag hervor, der in überschüssigem Ammoniak sich wieder löst. Schwefelsäure färbt es schön blaugrün, Aetzkali löst es mit gelber Farbe, kohlensaures Kali unter Entwickelung von Kohlensäure. Bei der Analyse fand *Brandes* 65,347 Kohlenstoff, 4,265 Wasserstoff und 30,388 Sauerstoff.

*Olivil.* — Von *Pelletier* aus dem *Oelbaumharz*, *Olivengummi* (von *Olea europaea*) durch Auflösen desselben in wässerigem Alkohol und Verdunsten des Filtrats erhalten, wo das Olivil kristallisirt. Von beigemengtem Harz befreit man es durch Behandlung mit Aether und Auflösen in Alkohol. — Kristallisirt in weifsen, plattgedrückten Nadeln oder bildet ein weifses, stärkmehlartiges Pulver; geruchlos, schmeckt reizend bittersüfs, etwas aromatisch, schmilzt bei 70° und erstarrt beim Erkalten zu einer blafsgelben, harzartigen Masse; in höherer Temperatur wird es, ohne Ammoniak zu bilden, zersetzt. Wenig löslich in kaltem, löslich in 32 Th. kochendem Wasser; die wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig, ohne Olivil abzusetzen, essigsaures Bleioxid fällt sie flockig. In kochendem Alkohol ist das Olivil in allen Verhältnissen, in kaltem weniger löslich, unlöslich in Aether. In Alkalien und concentrirter Essigsäure ist es ebenfalls, nicht aber in verdünnter Schwefelsäure löslich. Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf, beim Erhitzen entsteht Oxalsäure und ein bitterer Stoff. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es. Bei der Analyse erhielt *Pelletier* 63,84 Kohlenstoff, 8,06 Wasserstoff und 28,10 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_6\ H_9\ O_2$ entwickelt.

*Olivin* oder *Olivit* wird nach *Landerer* erhalten durch Auskochen der Blätter des Olivenbaumes (*Olea europaea*) mit säurehaltigem Wasser, Concentriren des Auszugs und Uebersättigen mit Ammoniak, wodurch ein gelbgrüner Niederschlag gefällt wird, den man in Chlorwasserstoffsäure löst, mit Blutkohle entfärbt und durch Alkali fällt. Wird dieser in Alkohol gelöst, so erhält man beim Verdampfen farblose Kristalle von bitterm Geschmach, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Säuren, ohne jedoch damit kristallisirbare Verbindungen zu geben. In der Hitze schmilzt das Olivin und bräunt sich unter Verbreitung aromatischer Dämpfe.

*Amanitin* nennt *Letellier* den, bis jetzt nicht im reinen Zustande dargestellten giftigen Stoff von *Agaricus muscarius*, *A. bulbosus* und anderer Blätterschwämme. — Durch Erhitzen des ausgeprefsten Saftes zur Abscheidung des Eiweifses, Fällen des Filtrats mit basisch essigsaurem Bleioxid, Entfernen des überschüssigen Blei's aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff, Verdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Aether und Wiederauflösen in Alkohol erhielt er als Rückstand der letzteren Lösung eine braune, unkristallisirbare, geschmack- und geruchlose Masse,

welche durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht zersetzt wird, sich in Wasser nicht, aber in wasserfreiem Weingeist und Aether löst.

Substanzen, welche weder saure noch basische Eigenschaften, einen bitteren oder gar keinen Geschmack besitzen und deren Existenz zum Theil noch problematisch ist, indem die darüber vorhandenen Angaben sehr unvollständig sind, sind ferner noch folgende:

*Alchornin*, aus der *Rad. Alcornoco* von *Hedwigia virgilioides*. (*Biltz, Frenzel.*)

*Alismin*, in *Alisma Plantago*. (*Juch.*)

*Arnicin*, in *Arnica montana*. (*Chevallier* und *Lassaigne.*)

*Asclepin*, in der Wurzel von *Asclepias gigantea*. (*Faure.*)

*Buenin*, in der Rinde von *Buena hexandra*. (*Buchner.*)

*Canellin*, in der *Canella alba*. (*Petroz* und *Robinet.*)

*Cascarillin*, in der Rinde von *Croton Eluteria*. (*Brandes.*)

*Cassiin*, in der *Cassia fistula*. (*Caventou.*)

*Colletiin*, in der *Colletia spinosa*. (*Reufs.*)

*Coriarin*, in den Blättern von *Coriaria myrtifolia*. (*Peschier, Esenbeck.*)

*Corticin*, in der Espenrinde. (*Braconnot.*)

*Datiscin*, in *Datisca cannabina*. (*Braconnot.*)

*Diosmin*, in den Buccoblättern, von *Diosma crenata*. (*Brandes.*)

*Evonymin*, in den Früchten von *Evonymus europaeus*. (*Riederer.*)

*Fagin*, in den Bucheln, von *Fagus sylvatica*. (*Buchner* und *Herberger.*)

*Geraniin*, in den Geraniaceen. (*Müller.*)

*Granatin*, aus unreifen Granatfrüchten. (*Landerer.*)

*Guacin*, in den Guacoblättern. (*Faure.*)

*Hyssopin*, in *Hyssopus officinalis*. (*Trommsdorff.*)

*Ligustrin*, in der Rinde von *Ligustrum vulgare L.* (*Polex.*)

*Primulin*, in der Wurzel von *Primula veris*. (*Hünefeldt.*)

*Pyrethrin*, in der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum*. (*Parisel.*)

*Rhamnusbitter*, in *Rhamnus frangula*. (*Gerber.*)

*Scutellarin*, in *Scutellaria lateriflora*. (*Cadet de Gassicourt.*)

*Serpentarin*, in der Wurzel von *Aristolochia Serpentaria*. (*Chevallier* und *Lassaigne.*)

*Spartiin*, in *Spartium monospermum*.

*Spigelin*, in der Wurzel und den Blättern von *Spigelia anthelmia*. (*Feneulle.*)

*Taraxacin*, in *Leontodon Taraxacum*. (*Polex.*)

*Tremellin*, in *Tremella mesentherica*. (*Brandes.*)

*Zedoarin*, in der Wurzel von *Curcuma aromatica*. (*Trommsdorff.*)

## Anhang.

### *Lecanorin, Orcin, Erythrin.*

Als Uebergang zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen wird in dem Folgenden eine Anzahl von farblosen stickstofffreien Materien abgehandelt, welche bei Gegenwart von Luft und Ammoniak roth oder blau gefärbte Verbindungen liefern, die Stickstoff als Bestandtheil und zwar in einer andern Form als im Ammoniak enthalten. Hierher gehören die Farbstoffe der Orseille und des Lackmus, die man aus sehr verschiedenen Flechten durch einen Fäulnifs- und Verwesungsprocefs bei Gegenwart von Urin, Kalk, Alaun und weifsem Arsenik gewinnt.

Unter dem Namen *Orcin* und *Erythrin* sind von *Robiquet* und *Heeren* die farblosen Bestandtheile der *Variolaria orcina*, des *Lichen roccella*, *Lecanora tartarea* beschrieben worden; allein diese Materien bedürfen in Hinsicht auf den Zustand, in welchem sie in den Flechten enthalten sind, einer neuen Untersuchung, deren Nothwendigkeit sich aus der Beschreibung der folgenden Versuche von *Schunck* von selbst ergeben wird.

*Lecanorin.* Werden nemlich die Farbeflechten, hauptsächlich diejenigen, welche *Variolaria lactea* enthalten, (am besten in einem Deplacirungsapparate) mit Aether ausgezogen und die erhaltene grünliche Auflösung verdunstet, oder der gröfste Theil des Aethers durch Destillation davon getrennt, so erhält man beim Erkalten des Rückstandes einen Brei von feinen grünlich gefärbten Kristallen, die man durch Abwaschen auf einem Trichter mit kaltem Aether, Auflösen und Kristallisiren aus Alkohol vollkommen weifs und rein erhält.

Dieser Körper, den *Schunck* Lecanorin nennt, ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht löslich in Aether und Essigsäure, er erleidet durch Contact mit Alkalien eine sehr merkwürdige Veränderung, er zerlegt sich nemlich damit bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, beim Sieden augenblicklich in Kohlensäure und in einen neuen Körper, der identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem von *Robiquet* entdeckten Orcin ist.

Das Lecanorin ist in allen wässerigen Alkalien, so wie in Ammoniak leicht löslich, und diese Auflösung giebt unmittelbar darauf, nachdem man sie gemacht hat, mit Säuren einen Niederschlag von unverändertem Lecanorin; bleibt aber die Auflösung sich selbst nur einige Stunden überlassen, so bewirken Säuren darin ein Aufbrausen, ohne dafs sich ein Niederschlag bildet; das Aufbrausen rührt von der Entwickelung von Kohlensäure her, neben welcher sich das in Wasser leichtlösliche Orcin bildet. Diese Umsetzung zeigt sich am schönsten, wenn man Lecanorin bis zur Sättigung in Barytwasser löst und diese Auflösung zum Sieden erwärmt. Es entsteht sogleich ein Brei von neugebildetem kohlensauren Baryt, während die Flüssigkeit reines von Baryt freies Orcin enthält, das man beim Verdampfen daraus kristallisirt erhält.

Die weingeistige Auflösung des Lecanorins giebt mit basisch essigsaurem Bleioxid einen weifsen Niederschlag.

Durch langes Kochen des Lecanorins mit Wasser wird es allmählig aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche aufser Orcin keinen fremden Körper enthält.

Das Lecanorin liefert, der trocknen Destillation unterworfen, ebenfalls Kohlensäure und Orcin, was überdestillirt; nur bei rascher Erhitzung tritt Zersetzung und Schwärzung des Rückstandes ein.

Versetzt man eine Auflösung von Lecanorin mit wässerigem Ammoniak und überläfst diese Flüssigkeit der Einwirkung der Luft, so nimmt sie eine prachtvolle rothe Farbe an. Ueber die Zusammensetzung des Lecanorins siehe Orcin.

Die von *Schunck* untersuchten Flechten, welche, von den Basalten des Vogelsberges gesammelt, angewendet wurden, enthalten noch zwei andere kristallinische Substanzen, von denen die eine in ihren Eigenschaften mit dem von *Heeren* beschriebenen Pseuderythrin (s. S. 1125) übereinstimmt. Diese ist in geringer Menge dem Lecanorin beigemischt und kann durch siedendes Wasser davon getrennt werden. Leichter erhält man sie, wenn man die Flechten mit siedendem Alkohol auszieht, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser behandelt. Beim Erkalten dieser heifsen Flüssigkeit setzen sich grofse glänzende Kristallblätter oder platte Nadeln ab, welche in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in kaltem Wasser kaum löslich sind. Mit Ammoniak in Berührung geht sie nur äufserst langsam in einen rothen Farbstoff über; in Barytwasser löst sie sich leicht und diese alkalische Flüssigkeit giebt gekocht einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Nach einer damit angestellten Analyse enthält sie in 100 Theilen 61,68 Kohlenstoff, 6,23 Wasserstoff und 32,09 Sauerstoff, Verhältnisse, die mit der Formel $C_{10} H_{12} O_4$ nahe übereinstimmen.

Kocht man die Flechten, nachdem durch Aether alle darin löslichen Materien daraus entfernt sind, mit Alkohol aus, so erhält man beim Erkalten eine kristallinische, durch einen grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie, die beim Waschen mit Aether weifs und rein wird. Durch eine neue Kristallisation aus Alkohol erhält man sie in Gestalt von sternförmig

gruppirten Nadeln, welche trocken seidenglänzend sind; sie röthet Lackmus, ist in Alkalien leicht löslich und daraus durch Säuren wieder unverändert fällbar. Diese Materie ist in Aether unlöslich und kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden. Die Analyse derselben gab 61,68—62,15 Kohlenstoff, 5,50—5,89 Wasserstoff und 32,82—31,96 Sauerstoff. Dieser Körper weicht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung von dem vorherbeschriebenen ab, obwohl dieser letztere in der alkoholischen Auflösung zum grofsen Theil enthalten seyn müfste; es scheint, als ob bei diesen leicht veränderlichen Materien die Stoffe, die zu ihrer Darstellung dienen, so wie die Temperatur auf ihre Eigenschaften einen gewissen Einflufs ausüben, in der Art, dafs man aus einem oder zwei ursprünglich vorhandenen Körpern eine Reihe von Umsetzungsprodukten erhält, wenn man sich verschiedener Mittel und Wege zu ihrer Darstellung bedient.

Wenn man sich erinnert, dafs das Lecanorin durch Sieden mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerlegt wird, so ist eine Veränderung durch siedenden Alkohol nicht unwahrscheinlich.

Von einer dem Ansehen nach ähnlichen Flechte, welche, wie es schien, längere Zeit an einem feuchten Orte gelegen hatte, erhielt *Schunck* kein Lecanorin, sondern eine durch Alkohol ausziehbare, leicht kristallisirbare Substanz, die in ihren Eigenschaften der zuletzt beschriebenen sehr nahe stand.

*Orcin.* Das Orcin kristallisirt aus der syrupdicken wässerigen Auflösung nach einigen Tagen in grofsen regelmäfsigen quadratischen Prismen, welche stets eine schwach gelblichröthliche Farbe besitzen; es ist in Wasser und Alkohol löslich, die wässerige Flüssigkeit besitzt einen entschieden süfsen Geschmack, sie geht durch Hefe nicht in Gährung über. Die Kristalle sind unveränderlich in ammoniakfreier Luft, sie verlieren bei 100° Wasser, indem sie flüssig werden; das wasserfreie Orcin destillirt bei 287—290° (*Dumas*) in Gestalt einer syrupdicken Flüssigkeit, ohne Rückstand über, welche an der Luft Wasser anzieht und mit Wasser zusammengebracht nach und nach wieder kristallinisch erstarrt. Nach einer Bestimmung von *Dumas* besitzt der Dampf des wasserfreien Orcins ein spec. Gewicht von 5,7.

Aufser durch basisch essigsaures Bleioxid wird die Orcinauflösung durch kein Metallsalz gefällt; der damit erhaltene Niederschlag ist weifs, und giebt mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit, welche sauer reagirt und neben Essigsäure reines Orcin enthält.

Die wässerige Auflösung des Orcins, der man Kali oder ein anderes lösliches fixes Alkali zusetzt, bräunt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme.

Mit Ammoniak versetzt nimmt die Auflösung des Orcins an der Luft nach und nach eine tief dunkelblutrothe Farbe an, es entsteht die Ammoniakverbindung eines neuen Körpers, des *Orceins*, welcher Stickstoff in einer andern Form als im Ammoniak enthält. Durch das vorhandene Ammoniak bleibt das Orcein in Auflösung, beim Zusatz von Essigsäure fällt es daraus als braunrothes Pulver nieder.

Das *Orcein* löst sich in Ammoniak mit dunkelblutrother, in fixen Alkalien mit violettrother Farbe auf und wird durch Säuren daraus unverändert gefällt; bei der trocknen Destillation und beim Kochen mit Alkalien liefert es reichlich Ammoniak. Durch Schwefelammonium verliert die ammoniakalische Lösung ihre schön rothe Farbe und wird gelbbraun, die Auflösung des Orceins in Kalilauge wird davon schwarzbraun, beide nehmen an der Luft ihre rothe Farbe wieder an. Mit salpetersaurem Silberoxid und Bleisalzen giebt die ammoniakalische Auflösung des Orceins tief dunkelschwarzrothe Niederschläge.

Was die Bildung des Orceins aus Orcin betrifft, so hat *Robiquet* gezeigt, dafs bei Berührung mit Ammoniak allein, dieser Farbstoff nicht entsteht, beim Hinzutreten von Luft und Wasser wird hingegen Sauerstoff absorbirt, das Orcin verschwindet nach und nach völlig und an seiner

Stelle erhält man die Ammoniakverbindung des Orceins, ohne dafs man sonst ein anderes Produkt, namentlich keine Kohlensäurebildung bemerkt.

Was die Zusammensetzung des Orcins betrifft, so ist klar, dafs sie in einer bestimmten und nachweisbaren Beziehung zu der des Lecanorins stehen mufs, da es aus diesem durch ein Austreten von Kohlensäure erzeugbar ist und höchst wahrscheinlich auch in andern Fällen daraus entsteht. Nach den Analysen von *Dumas, Will* und *Schunck* besteht das kristallisirte Orcin in 100 Theilen aus:

| | *Dumas.* | | *Will.* | | *Schunck.* Orcin aus Lecanorin. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,73 — 58,35 | — | 58,454 | — | 58,98 |
| Wasserstoff | 6,77 — 6,98 | — | 6,755 | — | 7,06 |
| Sauerstoff | 34,50 — 35,67 | — | 34,791 | — | 33,96 |

Das wasserfreie Orcin enthält:

| | *Dumas.* Destillirtes | | *Schunck.* bei 100° getrocknetes Orcin. | | *Robiquet.* |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 67,78 | — | 67,26 | — | 68,574 |
| Wasserstoff | 6,50 | — | 6,60 | — | 6,828 |
| Sauerstoff | 25,72 | — | 25,52 | — | 24,598 |

Zwischen den Fehlergrenzen dieser Zahlen liegen zwei Formeln, welche beide gleich nahe Ausdrücke für die procentische Zusammensetzung sind, sie geben in 100 Theilen:

| 1te Formel. | | 2te Formel. | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | — 59,36 | $C_{18}$ | — 59,1 |
| $H_{22}$ | — 6,66 | $H_{24}$ | — 6,5 |
| $O_7$ | — 33,98 | $O_8$ | — 34,4 |

Von der Zusammensetzung der Bleioxidverbindung ausgehend, welche 79,60—80—80,34 p. c. Bleioxid in der Analyse ergab, nahm *Dumas* die Formel $C_{18}\,H_{26}\,O_8$ für das kristallisirte, die Formel $C_{18}\,H_{20}\,O_5$ für das wasserfreie und die Formel $C_{18}\,H_{16}\,O_5 + 5PbO$ für die Bleiverbindung an.

Mit diesen Formeln in Widerspruch stand seine Analyse des Orceins und seiner Verbindung mit Silberoxid. Beide lieferten in der Analyse in 100 Theilen:

| | Orcein. | | Silberoxidverbindung des Orceins. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 55,9 | — | 24,6 |
| Stickstoff | 7,9 | — | 3,5 |
| Wasserstoff | 5,2 | — | 1,8 |
| Sauerstoff | 31,0 | — | 11,5 |
| Silberoxid | | — | 58,6 |

Stickstoff und Kohlenstoff sind in dem Orcein und seiner Silberoxidverbindung in dem Atomverhältnifs von 2 : 16 enthalten, und *Dumas* drückt hiernach die Zusammensetzung des ersteren durch die Formel $C_{16}\,N_2\,H_{18}\,O_7$, die der andern durch die Formel $C_{16}\,N_2\,H_{16}\,O_6 + 2AgO$ aus. In beiden ist hiernach weniger Kohlenstoff enthalten als im Orcin, und bei seiner Ueberführung in Orcein müfste hiernach eine gewisse Menge Kohlenstoff von seinen Bestandtheilen austreten. Wie früher erwähnt hat man aber hierbei kein anderes Produkt beobachtet.

Vergleicht man mit diesen Verhältnissen die Formel des Lecanorins, so ergeben sich folgende Beziehungen. In seinen Analysen des Lecanorins fand *Schunck* in 100 Theilen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,25 | — | 60,54 | — | 60,76 |
| Wasserstoff | 4,51 | — | 4,53 | — | 4,45 |
| Sauerstoff | 35,24 | — | 34,93 | — | 34,79 |

Auch auf diese Zahlen passen zwei Formeln, von denen es ohne Kenntnifs des Atomgewichts des Lecanorins schwer seyn würde zu entscheiden, welche die richtige ist; es sind diefs die Formeln $C_{20}\,H_{18}\,O_9$ und $C_{18}\,H_{16}\,O_8$, beide geben in 100 Theilen berechnet:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | — | 60,43 | $C_{20}$ | — | 60,16 |
| $H_{16}$ | — | 4,33 | $H_{18}$ | — | 4,42 |
| $O_8$ | — | 35,24 | $O_9$ | — | 35,42 |

Die letztere Formel erklärt auf eine, dem Anschein nach, völlig befriedigende Weise die Bildung des Orcins nach der von *Dumas* angenommenen Formel. Nimmt man in der That von den Bestandtheilen des Lecanorins die Elemente von 2 At. Kohlensäure hinweg und läfst 3 At. Wasser hinzutreten, so hat man $C_{20}H_{18}O_9 + 3H_2O = C_{20}H_{24}O_{12} - C_2O_4 = C_{18}H_{24}O_8$. Die Richtigkeit der ersteren Formel hat aber *Schunck* entschieden durch die genaue Bestimmung der Kohlensäuremenge, die bei dem Uebergang des Lecanorins in Orcin von seinen Elementen austritt; in übereinstimmenden Versuchen fand er, dafs der Kohlenstoff der ausgetretenen Kohlensäure sich zu dem Kohlenstoff des Lecanorins verhält wie 1 : 9, in der Art also, dafs das letztere in Summa nicht über 18 Atome Kohlenstoff enthalten kann, woraus folgt, dafs das Orcin 16 At. Kohlenstoff enthalten mufs.

| | | |
|---|---|---|
| Hiernach zerlegt sich 1 At. Lecanorin | $C_{18}H_{16}O_8$ | in zwei Atome Kohlensäure |
| | $C_2 \quad O_4$ | und in 1 Atom wasserfreies Orcin |
| | $C_{16}H_{16}O_4$ | zu welchem die Elemente von 3 At. Wasser treten |
| | $H_6 \quad O_3$ | um damit 1 At. kristallisirtes Orcin zu bilden |
| | $C_{16}H_{22}O_7$. | |

Die Bildung des Orceins erklärt sich hiernach leicht. Zu einem Atom Orcin treten 5 At. Sauerstoff und die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak, um 1 At. Orcein und 5 At. Wasser zu bilden.

$$\left.\begin{array}{ll}\text{1 At. Orcin} & C_{16}H_{22}O_7\\ \text{2 At. Ammoniak} & H_6\ N_2\\ \text{5 At. Sauerstoff} & O_5\end{array}\right\} = \begin{array}{ll}\text{1 At. Orcein} & C_{16}H_{18}N_2O_7\\ \text{5 At. Wasser} & H_{10}\ O_5\end{array}$$

$$C_{16}H_{28}O_{12}N_2 \qquad\qquad C_{16}H_{28}N_2O_{12}$$

Aus der *Variolaria dealbata* erhält man nach *Robiquet* durch directe Behandlung dieser Flechte mit kochendem Alkohol eine Auflösung, welche fertig gebildetes Orcin enthält; beim Erkalten dieses heifsen Auszugs setzen sich daraus feine weifse Nadeln, in ihren Eigenschaften verschieden von dem Orcin, ab, von denen man bei weiterem Verdampfen noch mehr erhält. Dieser Körper ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, löslich in wässerigen Alkalien, ohne damit bei Zutritt der Luft einen rothen Farbstoff zu bilden; trocken für sich erhitzt, zerlegt er sich ohne zu schmelzen, es verflüchtigt sich hierbei eine weifse kristallinische Substanz und es bleibt viel Kohle.

Wird der weingeistige Auszug der Flechte zur Trockne abgedampft und mit Wasser behandelt, so löst dieses das Orcin auf, was man durch Verdampfen dieser wässerigen Lösung zur Syrupconsistenz beim Stehenlassen in gefärbten Kristallen erhält, die man durch Behandlung mit Kohle reinigt.

Nach der Ausziehung des Orcins aus dem Alkoholextract mit Wasser bleibt ein Rückstand, der sich zum grofsen Theil in Aether mit grünlicher Farbe löst. Die ätherische Auflösung giebt beim Verdampfen weifse Nadeln, die mit einer gefärbten Mutterlauge umgeben sind. Diese kristallinische Substanz, *Robiquet* nennt sie *Variolarin*, welche man durch Waschen mit Alkohol und Aether reinigt, ist ziemlich leicht in beiden Flüssigkeiten löslich, leicht schmelzbar in gelinder Wärme, in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich ohne Rückstand und liefert ohne bemerkbare Zeichen von Zersetzung ein farbloses, stark und angenehm riechendes Oel, so wie eine kristallinische Substanz, welche von dem Variolarin nicht verschieden zu seyn scheint.

Diese beiden von *Robiquet* beobachteten Stoffe haben mit den von *Schunck* beschriebenen viele Aehnlichkeit; allein es läfst sich bei der unvollkommenen Kenntnifs, die man davon hat, kein Schlufs auf ihre Identität ziehen, so wahrscheinlich diese auch ist.

*Erythrin.* Als Hauptbestandtheil der *Parmelia roccella* und *Lecanora tartarea* wurden unter dem Namen *Erythrin* und *Pseudoerythrin* von *Heeren* zwei Materien beschrieben, welche die Eigenschaft mit einander theilen, an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak in rothe Farbstoffe überzugehen. Diese beiden Substanzen sind neuerdings von *Kane* zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden, allein ohne dafs es ihm gelungen ist Licht über die Haupteigenschaften derselben zu verbreiten, was sich aus der Beschreibung seiner Versuche ergeben wird.

*Heeren* zieht zur Darstellung des Erythrins die Flechten mit heifsem, nicht kochendem Alkohol aus, mischt die Auflösung mit ihrem doppelten Volum Wasser, erhitzt sie zum Sieden, setzt feingepulverte Kreide hinzu, bis der gebildete Niederschlag sich zu Flocken vereinigt, filtrirt und läfst erkalten, wo das Erythrin sich als feines bräunliches Pulver absetzt, was man durch Umkristallisiren aus warmem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle weifs erhält.

Wird die Flechte mit kochendem anstatt mit heifsem Alkohol ausgezogen, und die Flüssigkeit der nemlichen Behandlung unterworfen, wie wenn man Erythrin darstellen wollte, so erhält man anstatt des Erythrins einen gefärbten Absatz von Pseudoerythrin, was in kochendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt, in grofsen farblosen Blättern und Nadeln kristallisirt, während das Erythrin stets nur ein zartes Pulver von röthlicher Farbe und kaum kristallinischem Ansehen darstellt.

*Kane*, welcher dem Pseudoerythrin *Heeren's* den Namen Erythrin und seinem Erythrin den Namen Erythrilin gegeben hat, erhielt aus dem heifsen alkoholischen Auszug der Flechte, nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit siedendem Wasser, aus dieser wässerigen Auflösung beim Erkalten eine Menge der Borsäure ähnliche Kristalle, welche in ihrem Verhalten und Eigenschaften identisch sind mit dem Pseudoerythrin von *Heeren*; er hält es nicht für ein Produkt der Veränderung des Erythrins, sondern das letztere für ein Gemenge mehrerer unbestimmter Körper.

Was diesen Gegenstand noch mehr verwirrt, ist die Beobachtung von *Kane*, dafs man zuweilen aus der heifsen wässerigen Auflösung des trocknen Alkoholextracts soviel Erythrin (Pseudoerythrin) in feinen Kristallen erhält, dafs die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt; in andern Fällen hingegen, namentlich wenn das Kochen mit Wasser längere Zeit gedauert hat, erhält man sehr wenig Kristalle. Dafs hierbei durch die Einwirkung der Wärme und des Wassers eine wahre Zersetzung vorgeht, beweist noch der Umstand, dafs der kristallinische Brei des Erythrins (Pseudoerythrins) in der Flüssigkeit, worin er sich gebildet hat, bis zur Auflösung erhitzt, nach dem Erkalten derselben, sehr wenig Kristalle mehr liefert. Was hier aus diesen Kristallen geworden ist, wurde von *Kane* nicht untersucht.

Wenn man sich nun erinnert, dafs das Lecanorin von *Schunck* durch Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Orcin zerlegt wird, so läfst sich kaum daran zweifeln, dafs mit dem Erythrin eine ähnliche Veränderung vorgeht.

Die folgenden Methoden, deren sich *Heeren* und *Kane* zur Darstellung der von beiden beschriebenen Materien bedienten, lassen noch eine gröfsere Ungewifsheit über den Zustand, in welchem die in Farbstoffe übergehenden Bestandtheile der Flechten darin enthalten sind.

Nach *Heeren* erhält man nemlich das Erythrin am besten, wenn man die Flechten mit flüssigem Ammoniak auszieht, die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium fällt, und nach Absonderung des Niederschlags von der Flüssigkeit diese mit Salzsäure in schwachem Ueberschufs fällt, wodurch Erythrin gefällt wird, das man wie angegeben reinigt.

*Kane* löst das mit kochendem Wasser behandelte Alkoholextract in verdünnter Kalilauge auf und schlägt nach dem Filtriren das Aufgelöste

mit Salzsäure wieder nieder, nimmt den ausgewaschenen Niederschlag zum zweitenmal in schwachem Ammoniak auf, vermischt die Auflösung mit einer Chlorcalciumlösung, filtrirt die Flüssigkeit von dem etwa gebildeten Niederschlag ab und fällt sie durch Salzsäure. Der neue Niederschlag, den man jetzt erhält, ist, wie erwähnt, *Kane's Erythrilin;* es stellt ein gelbes oder grünliches Pulver dar, was sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien löst; durch anhaltendes Kochen mit Wasser entsteht eine braungefärbte bittere Auflösung (Erythrilinbitter). In einer höheren Temperatur als 100° wird es zersetzt. Eine ammoniakalische Lösung dieses Körpers giebt mit essigsaurem Bleioxid einen grünlichen Niederschlag.

Das Pseudoerythrin *Heeren's* (Erythrin *Kane's*) kristallisirt in glänzendweifsen Blättchen, die bei 120° schmelzen; es ist kaum in kaltem, reichlich in heifsem Wasser löslich, die Auflösung in heifsem Wasser färbt sich an der Luft; in einer gesättigten wässerigen Auflösung gekocht schmilzt das Pseudoerythrin zu einem Oeltropfen, der beim Erstarren bei Berührung in Blätter zerfällt; es ist löslich in 5 Theilen 60procentigem Weingeist, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten, die Auflösungen färben sich an der Luft braun, die ammoniakalische Lösung nimmt nach und nach eine weinrothe Farbe an.

Trocken erhitzt wird es zersetzt, die ammoniakalische Lösung giebt mit löslichen Bleisalzen einen weifsen Niederschlag.

Das nach *Heeren's* Verfahren dargestellte Erythrin schmilzt über 100° erhitzt, es löst sich in 2,29 Th. siedendem und in 22½ Th. kaltem Weingeist von 89 pCt. Beim Kochen mit Alkohol wird es in Pseudoerythrin verwandelt; es unterscheidet sich von den Substanzen, welche *Kane* beschreibt, durch seine Unlöslichkeit in Aether und durch seine Löslichkeit in siedendem (170 Theilen) Wasser; es löst sich in Alkalien und in Ammoniak und setzt sich aus letzterem beim Verdunsten in Kristallen wieder ab. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak entsteht daraus eine bitterschmeckende Substanz, die nach und nach in rothen Farbstoff übergeht. Aus dem Erythrin erhält man nach *Heeren* den rothen Farbstoff, wenn es, in sehr verdünntem Ammoniak gelöst, an einem warmen Orte der Luft ausgesetzt wird; schon nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit gelb, nach 24 Stunden nimmt sie die Farbe des rothen Burgunderweins an. Verdunstet man die weinrothe Flüssigkeit, bis sie anfängt trüb zu werden, setzt ihr nun gepulvertes kohlensaures Ammoniak zu, so entsteht (was auch durch andere Salze, wie Kochsalz, Salmiak, bewirkt werden kann) ein Niederschlag, welcher trocken kastanienbraun ist, beim Reiben gelb wird und Metallglanz annimmt. Dieser Körper ist weder in Wasser noch Ammoniak löslich, was eine Aenderung des Zustandes anzeigt, in dem es in der ursprünglichen Auflösung vorhanden war, leicht löslich aber in fixen kaustischen Alkalien mit Purpurfarbe. In Alkohol löst er sich mit dunkelcarmoisinrother Farbe; zur Trockne abgedampft und mit Ammoniak behandelt hinterläfst dieses eine gelbe Substanz und es löst sich ein violettrother Farbstoff auf, der nach dem Verdampfen des Ammoniaks als rothes, in Wasser wenig, leicht in Alkalien mit prächtig violetter Farbe lösliches Pulver zurückbleibt. In Aether ist der Farbstoff unlöslich. Schwefelwasserstoff entfärbt seine ammoniakalische Lösung, die Farbe erscheint beim Kochen wieder.

Durch Sieden mit kohlensaurer Ammoniaklösung wird das Erythrin rasch in braunes Erythrinbitter verwandelt, was man beim Abdampfen als eine braune, in Wasser und Alkohol leichtlösliche, nicht kristallinische Masse erhält. Die braune Farbe ist zufällig, sie erscheint nicht, wenn bei der Darstellung des Erythrinbitters die Luft vollkommen abgehalten wurde; das Erythrinbitter enthält kein Ammoniak und geht in Berührung mit Luft und Ammoniak ebenfalls in Flechtenroth über.

Das Pseudoerythrin *Heeren's* unterscheidet sich nach ihm wesentlich von seinem Erythrin dadurch, dafs es nicht gelingt, Erythrinbitter daraus

darzustellen, in der Art also, dafs sein Uebergang in den rothen Farbstoff vor sich geht ohne Bildung dieser Zwischenverbindung.

*Kane* im Gegensatz zu *Heeren's* Angabe erhält aus *Heeren's* Pseudoerythrin, was er Erythrin nennt, durch blofses Stehenlassen seiner heifsen wässerigen Auflösung an der Luft reines Erythrinbitter, was nach ihm einen süfsen und bittern Geschmack besitzt. Nach *Heeren* wird das Erythrinbitter ohne Zutritt der Luft, nach *Kane* durch eine Sauerstoffaufnahme aus der Luft gebildet.

Das Erythrinbitter *Kane's* (Amarythrin) wird in seiner wässerigen Auflösung nach und nach, an der Luft stehend, kristallinisch; es entsteht hierdurch ein neuer Körper, das *Telerythrin.*

Die Zusammensetzung der von *Kane* untersuchten Materien ist folgende:

| | Pseudoerythrin (*Heeren's*). analysirt von *J. L.* | | Erythrin (*Kane's*). | | Erythrilin. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,810 | — | 61,19 — 61,16 | — | 67,83 — 67,06 |
| Wasserstoff | 6,334 | — | 6,20 — 6,31 | — | 8,13 — 8,37 |
| Sauerstoff | 32,856 | — | 32,61 — 32,53 | — | 24,04 — 24,57 |

| | Telerythrin. |
|---|---|
| Kohlenstoff | 44,79 — 45,35 |
| Wasserstoff | 3,78 — 3,67 |
| Sauerstoff | 51,43 — 50,98 |

*Kane* entwickelt aus diesen Zahlen folgende Formeln:

| | | |
|---|---|---|
| Erythrilin | $C_{22}\ H_{32}\ O_6$ | |
| Erythrin | $C_{22}\ H_{26}\ O_9$ | |
| Amarythrin | $C_{22}\ H_{26}\ O_{14}$ | in der Bleiverbindung. |
| Telerythrin | $C_{22}\ H_{20}\ O_{19}$. | |

Die Behandlung des alkoholischen oder ammoniakalischen Auszugs der Flechte mit einer Auflösung von Chlorcalcium nach dem Verfahren von *Heeren* hat den Zweck, eine den fetten Säuren ähnliche Substanz zu entfernen, welche *Heeren Roccellsäure* nennt. (Siehe Seite 935.)

## *Orseille, Persio, Lackmus.*

Diese drei im Handel vorkommenden Farbmaterialien werden aus verschiedenen Flechtenarten durch Fäulnifs bei Gegenwart von Ammoniak, oder von Ammoniak und fixen alkalischen Basen dargestellt.

Die vorzüglichste Sorte Orseille (*Orseille des canaries, des iles*) bereitet man aus der *Roccella tinctoria*, die auf den Klippen der canarischen Inseln, den Azoren, von Corsica und Sardinien häufig vorkommen; die andern Sorten werden aus der *Variolaria orcina, dealbata, Lecanora tartarea* etc. gewonnen.

Die Flechten werden, von Steinen und Erde gereinigt, aufs feinste auf Mühlen zu einem dünnen Brei gemahlen, und mit gefaultem Urin befeuchtet mehrere Wochen lang der Luft ausgesetzt. Zu den feinsten Sorten wendet man destillirten Urin oder geradezu eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak an. Nach 25 — 30 Tagen, während welcher Zeit man das Befeuchten mit Ammoniak häufig wiederholt hat, erhält man eine tief purpurrothe Flüssigkeit und einen Brei von derselben Farbe. Bei Anwendung von Urin wird zur Zersetzung der gebildeten nicht flüchtigen Ammoniaksalze Kalkhydrat zugesetzt. Die erhaltene Farbe kommt als ein mehr oder wenig consistenter Brei, als Orseille, in den Handel.

Wenn man die Flechten (*Roccella tinctoria*) anstatt mit Ammoniak allein, mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Ammoniak der Luft aussetzt, so entsteht zuerst eine rothe, später tief blaue Farbe; der gebildete blaue Brei wird durch Gyps, Kreide etc. verdickt, in Würfel geformt und als *Lackmus* in den Handel gebracht. *Persio*, ein der Orseille

ähnliches Farbmaterial, wird wie diese aus *Lecanora tartarea* vorzüglich in England dargestellt.

Die in England vorkommende Orseille enthält nach *Kane* zwei Farbstoffe, der eine ist Betaorcein, der andere wird von ihm mit Alphaorcein bezeichnet. Das Betaorcein ist, der Analyse des Orceins von *Dumas* entgegen, nach der Formel $C_{18}\ H_{20}\ N_2\ O_8$, das Alphaorcein $C_{18}\ H_{20}\ N_2\ O_5$ zusammengesetzt. Beide unterscheiden sich also lediglich durch den Sauerstoffgehalt. Das Betaorcein wird nach *Kane* aus seiner gesättigten wässerigen, so wie aus seiner alkalischen Lösung durch Kochsalz und andere Salze, ähnlich wie eine Seife abgeschieden. Einen dritten Farbstoff bezeichnet *Kane* mit *Erythroleinsäure;* er ist ölartig, halbflüssig, roth, unlöslich in Wasser, leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten; die Formel $C_{26}\ H_{44}\ O_8$ stimmt am besten mit der Analyse überein. Da die Formeln der in den Flechten aufgefundenen farblosen Stoffe, durch deren Veränderung die gefärbten neuen Verbindungen gebildet werden, einer Bestätigung bedürfen, so ist vorläufig die Entwickelung der Bildungsweise der letzteren aus *Kane's* Erythrin, Erythrilin, als zweifelhaft anzusehen.

Das Lackmus, welches auf eine ähnliche Weise wie die Orseille aus gewissen Flechten dargestellt wird, enthält nach *Kane* vier bestimmt von einander verschiedene Stoffe. Wird es mit Wasser ausgekocht und zuletzt mit Salzsäure ausgezogen, so bleibt ein rother Rückstand, den man mit kochendem Alkohol auszieht. Die alkoholische Auflösung giebt beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem Aether *Erythrolein* und *Erythrolitmin* auszieht. Beim Verdampfen des Aethers scheidet sich Erythrolein als ölartige Flüssigkeit ab, das Erythrolitmin bleibt gelöst und wird bei weiterem Verdampfen erhalten. Das mit Aether behandelte Alkoholextract ist braunroth, Ammoniak löst daraus *Azolitmin* auf, was nach dem Verdampfen durch Behandlung mit einer Säure alles Ammoniak abgiebt.

Das mit siedendem Wasser behandelte Lackmus giebt an dieses einen blauen Farbstoff ab, der seine Löslichkeit dem Ammoniak verdankt. Die wässerige Auflösung abgedampft, mit Salzsäure behandelt und mit Alkohol gewaschen, hinterläfst *Spaniolitmin.*

Das Erythrolein ist bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, in Aether, Alkohol und wässerigen Alkalien leicht mit rother oder Purpurfarbe löslich, sehr wenig löslich in Wasser, zersetzbar in der Hitze, seine Formel ist $C_{26}\ H_{44}\ O_4$. (*Kane.*)

Das Erythrolitmin ist roth, wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich; aus der siedenden alkoholischen Auflösung erhält man es nach dem Erkalten als körniges kristallinisches Pulver. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, mit Ammoniak bildet es eine blaue unlösliche Verbindung; seine Formel ist $C_{26}\ H_{46}\ O_{18}$. (*Kane.*)

Das Azolitmin ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leichter in Alkalien; es ist der Hauptbestandtheil des blauen Lackmus; es enthält 49—50 pCt. Kohlenstoff, 5,35—5,52 Wasserstoff, ferner Stickstoff, der nicht bestimmt wurde.

Das Spaniolitmin enthält keinen Stickstoff, für seine Zusammensetzung giebt *Kane* die Formel $C_{18}\ H_{14}\ O_{16}$.

Wenn man nach *A. Gélis* Lackmus in Kuchen mit einer schwachen alkalischen Lauge auszieht, die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxid fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt, so hat man ein Gemenge von Schwefelblei und drei in ihrem Verhalten gegen Alkohol, Aether und Wasser von einander abweichende Farbstoffe, welche man durch Behandlung mit schwacher Ammoniakflüssigkeit von dem Schwefelblei trennt. Die ammoniakalische Auflösung ist blau, mit Essigsäure vermischt fallen die drei Farbstoffe in Gestalt eines höchst feinen rothen Pulvers vereinigt nieder, welches frei von der zur Fällung angewandten Säure ist. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether,

so färbt sich dieser orange und hinterläfst beim Verdampfen einen Rückstand von glänzendrother Farbe, in welchem man feine nadelförmige Kristalle bemerkt, die ihm ein sammtartiges Ansehen geben. Nach der Behandlung mit Aether löst Alkohol einen zweiten Farbstoff mit blutrother Farbe auf, welcher nach dem Eintrocknen einen Goldglanz besitzt, diefs ist der Hauptbestandtheil des Lackmus. Nach der Behandlung mit Alkohol bleibt ein in Wasser unlöslicher Körper, welcher nach dem Verbrennen einen Aschenrückstand hinterläfst, er löst sich in Alkalien und verbindet sich mit diesen, wie die beiden andern Farbstoffe, zu blauen Verbindungen. Diese drei Substanzen geben bei trockner Destillation ammoniakhaltige Produkte.

Nach *Peretti* ist der eigentliche Farbstoff des Lackmus roth, und seine blaue Farbe abhängig von der Gegenwart des Ammoniaks; diese Meinung wird von *Kane* getheilt. Durch desoxidirende Mittel, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür etc., verlieren die in dem Lackmus und der Orseille enthaltenen Farbstoffe ihre Farbe, bei Luftzutritt nehmen sie sie wieder an.

Löst man Alphaorcein in Ammoniak und läfst die Auflösung in einem verschlossenen Gefäfse mit Zink in Berührung, so entfärbt sie sich vollkommen, mit Ammoniak im Ueberschufs erhält man daraus einen weifsen Niederschlag, der an der Luft violett, zuletzt purpurroth wird. In luftleerem Raume getrocknet ist seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{18}\,H_{20}\,N_2\,O_6 + 3ZnO + 4aq$ ausdrückbar (*Kane*); die correspondirende Verbindung des Betaorceins enthält $C_{18}\,H_{20}\,N_2\,O_8 + 3ZnO + 4aq$. Das Betaorcein *Kane's* wird durch Chlor zersetzt, ebenso das Azo- und Erythrolitmin; die neuen Verbindungen enthalten Chlor, wodurch eine gewisse Quantität Wasserstoff ersetzt wird. In keiner der von *Kane* untersuchten Flechten liefs sich Orcin auffinden.

*Phloridzein.* Unter diesem Namen hat *Stass* einen rothen Farbstoff beschrieben, welcher durch die Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff aus Phloridzin in einer ähnlichen Weise wie das Pigment der Orseille und Lackmus-Flechten entsteht.

Das *Phloridzein* wird am besten erhalten, wenn man das Phloridzin feucht und auf mehrere flache Schalen vertheilt unter eine Glocke bringt, worunter sich zugleich die Lösung eines Ammoniaksalzes befindet, aus der man durch hineingeworfenes Kalihydrat nach Belieben Ammoniakgas entwickeln kann. Nach mehrtägiger Einwirkung ist das Phloridzin in einen dunkelblauen Syrup verwandelt. Diesen bringt man im leeren Raum über Schwefelsäure, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, löst ihn dann in etwas Wasser und giefst die Flüssigkeit in viel Alkohol, wodurch das Phloridzeinammoniak als schön blaues Pulver gefällt wird. Man kocht es mit absolutem Alkohol aus, löst es in möglichst wenig Wasser und fällt es daraus durch mit Essigsäure sauergemachtem Alkohol, von dem man nicht mehr zusetzen darf, als gerade zur Fällung nöthig ist, und wascht den erhaltenen rothen Niederschlag alsdann mit absolutem Alkohol gut aus. Das Phloridzein ist nach der Formel $C_{42}\,H_{58}\,N_4\,O_{26}$ zusammengesetzt. Es entsteht aus dem Phloridzin, indem dieses 2 Aeq. Ammoniak und 8 At. Sauerstoff aufnimmt, während 6 At. Wasser aus der Verbindung austreten. Es ist roth, fest, unkristallisirbar, schwach bitter schmeckend, nicht schmelzbar und nicht flüchtig ohne Zersetzung. Kochendes Wasser löst es mit rother Farbe. Alkohol, Holzgeist und Aether lösen kaum Spuren davon. Chlor zersetzt es augenblicklich. Auch durch Alkalien wird es zersetzt. — Der aus dem blauen Syrup durch Alkohol gefällte Niederschlag ist die Ammoniakverbindung des Phloridzeins, welche 1 Aeq. Ammoniumoxid enthält. Sie ist blau, unlöslich in Alkohol, Holzgeist und Aether; in der Wärme verliert sie Wasser und Ammoniak; Säuren schlagen aus der wässerigen Lösung das Phloridzein nieder, welches in concentrirten Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, mit blutrother Farbe löslich ist. Desoxidirende Materien entfärben es, Schwefelwasserstoff unter Absatz von Schwefel. Auch in Kali gelöstes Zinnoxidul nimmt der Lösung die Farbe, die sich durch Absorbtion von Sauerstoff an der Luft schnell

wieder herstellt. Thonerdehydrat verbindet sich mit dem Phloridzein zu einem blauen Körper unter Abscheidung von Ammoniak. Salpetersaures Silberoxid und basisch essigsaures Bleioxid fällen die Ammoniakverbindung mit blauer Farbe; die Silberoxidverbindung wird durch Wasser zersetzt; in der Bleioxidverbindung ist 1 Aeq. Ammoniumoxid durch 1 At. Bleioxid ersetzt.

Als Nachtrag zu Phloridzein folgen einige neuere Beobachtungen über das Phloridzin von *Stass*.

*Phloridzin*. (Seine Darstellung und Eigenschaften siehe Seite 691.) Neuerdings hat *Stass* eine Untersuchung des Phloridzins, seiner Verbindungen und Zersetzungsprodukte geliefert. Die von ihm berechneten Formeln verlangen mehrere unzulässige Annahmen, die wegfallen, wenn man für das kristallisirte Phloridzin die Formel $C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + 6aq$ annimmt. Alle erhaltenen analytischen Resultate lassen sich zwanglos aus dieser Formel ableiten. Bei 100° verliert das Phloridzin 4 At. Wasser. Wird seine kochende Lösung mit Bleizucker gefällt, so erhält man ein Salz, in dem die 6 At. Wasser des kristallisirten Phloridzins durch 6 At. Bleioxid ersetzt sind. Wird die Lösung bei niedrigerer Temperatur gefällt, so enthält das Salz wechselnde Mengen von Bleioxid. — Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Iodwasserstoffsäure und Kleesäure lösen das Phloridzin in der Kälte unverändert auf; bei längerer Berührung damit oder beim Erwärmen zersetzt es sich in Traubenzucker und in eine als kristallinischer Niederschlag sich ausscheidende Substanz, *Phloretin* genannt. Salpetersäure und Chromsäure erzeugen andere Zersetzungsprodukte.

Das *Phloretin*, durch den Einflufs verdünnter Säuren auf das Phloridzin gebildet, ist weifs, kristallinisch, von süfslichem Geschmack, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser und Aether, in jedem Verhältnifs in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure löslich und daraus in glänzenden Körnern kristallisirend. Es verliert selbst bei 160° kein Wasser, bei 180° schmilzt es, weiter erhitzt zersetzt es sich. Von concentrirten Säuren wird es unverändert gelöst, durch Salpetersäure in einen rothen Körper verwandelt, der mit dem aus Phloridzin durch Einwirkung dieser Säure gebildeten identisch ist und später unter dem Namen *Phloretinsäure* beschrieben wird. Mit trocknem Ammoniakgas behandelt schmilzt es, nimmt 14 Procent davon auf und erstarrt wieder zu einer unkristallinischen Substanz, die an der Luft das Ammoniak allmählig verliert. Die Ammoniakverbindung giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{30}\ H_{30}\ O_{10}$ ausgedrückt. Addirt man hierzu die Elemente von 1 Atom Traubenzucker $C_{12}\ H_{28}\ O_{14}$, so hat man $C_{42}\ H_{58}\ O_{24}$, diefs ist die Formel des Phloridzins, mit seinem Kristallwassergehalt.

*Phloretinsäure* bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf *Phloridzin* und *Phloretin*. Sie wird in Alkali gelöst, durch eine Säure daraus gefällt und gut ausgewaschen. Sie ist flohfarben, unkristallisirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Alkalien. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit blutrother Farbe aufgenommen, durch concentrirte Salpetersäure allmählig in Kleesäure und Kohlenstickstoffsäure (?) verwandelt. Bei 150° zersetzt sie sich unter Entwickelung von Stickoxid. Ihre Zusammensetzung kann mit grofser Wahrscheinlichkeit entweder durch die Formel $C_{30}\ H_{24}\ N_2\ O_{16}$ oder $C_{24}\ H_{18}\ N_2\ O_{12}$ ausgedrückt werden, worüber weitere Untersuchungen entscheiden müssen. — Das kristallisirte Phloridzin absorbirt 10—12 pCt. Ammoniakgas. Die Verbindung absorbirt in feuchter Luft viel Sauerstoff, indem sie von hellgelb in orange, purpurroth und blau übergeht, dann aber durch dieselben Agentien leicht weiter zersetzt wird. Der blaue Körper ist die Ammoniakverbindung eines neuen, *Phloridzein* genannten Körpers. (Siehe oben.)

### *Indigo, blauer.*

Formel: $C_{16} N_2 H_{10} O_2$. (*W. Crum, Dumas, Erdmann.*)

§. 206. Zur Darstellung eines reinen Indigo wird der im Handel vorkommende Indigo fein gepulvert, in einem wohlverschlossenen Gefäfse mit Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser (5 Indig, 10 Eisenvitriol, 15 Kalkhydrat und 60 Wasser) mehrere Tage sich selbst überlassen, die klare Flüssigkeit vermittelst eines Hebers abgezogen, mit verdünnter Salzsäure gemischt, der erhaltene Niederschlag sorgfältig mit reinem Wasser, zuletzt mit kochendem Alkohol, bis dieser farblos oder blaugefärbt durchgeht, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet. (Anstatt der Mischung von Eisenvitriol und Kalk bedient man sich mit gröfserem Vortheil noch einer schwachen Natronlauge [1 Th. Natron auf 20 Th. Wasser], in der man ein dem Natron gleiches Gewicht Stärkezucker gelöst hat.)

Reiner Indigo stellt ein tief dunkelblaues, beim Reiben mit einem glatten Körper metallisch kupferblaues Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Salzsäure, verdünnten Alkalien vollkommen unlöslich ist. In kleinen Mengen auf ein schwach glühendes Platinblech geworfen verflüchtigt er sich in purpurfarbenen Dämpfen ohne Rückstand von Kohle, in gröfseren Massen erhitzt condensiren sich diese Dämpfe auf der Oberfläche des Pulvers zu tiefdunkelblauen Nadeln oder geraden rhombischen Säulen, die sich als kristallinisches Netzwerk leicht von dem darunter liegenden verkohlten Theile abnehmen lassen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich reiner Indigo mit tief dunkelblauer Farbe; mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet er sich zu einer purpurrothen Masse, die sich ohne Erhitzung mit blauer Farbe in Wasser löst. Durch Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, durch Chlor und Brom erleidet er eine Veränderung, er färbt sich gelb und es entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, die sich mit gelber Farbe in Wasser oder Alkohol lösen. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge wird er ebenfalls verändert; beim Zusammenbringen mit desoxidirenden Materien, wie mit faulenden Pflanzenstoffen, Eisenoxidul, Zinn- und Manganoxidul bei Gegenwart einer löslichen alkalischen Basis, verliert er seine blaue Farbe und löst sich in der alkalischen Flüssigkeit völlig auf; dieselbe Veränderung erfährt er durch eine alkalische Auflösung von Traubenzucker; in letzterem Fall findet sich, nach der Ausfällung des gelösten Indigo's mit Salzsäure, in der sauren Flüssigkeit eine gewisse Menge Ameisensäure. In diesen Fällen entsteht *weifser Indigo* (*desoxidirter Indigo*).

### *Weifser Indigo.*

Formel: $C_{16} N_2 H_{12} O_2$.

Zur Darstellung des weifsen Indigo wendet man dasselbe Verfahren an wie zur Gewinnung des reinen blauen Indigo's aus dem käuflichen Indig, mit dem Unterschiede jedoch, dafs man die Auflösung des weifsen Indigo's in der alkalischen Flüssigkeit, bei und nach der Fällung mit Salzsäure, aufs sorgfältigste vor aller Berührung mit der Luft schützt. Man wascht den erhaltenen Niederschlag mit ausgekochtem kaltem Wasser, oder im Anfange mit verdünnter schwefliger Säure, auf einem Filter so rasch als

möglich aus, bringt die feuchte Masse mit dem Filter auf einem trockenen Ziegelstein unter die Glocke einer Luftpumpe und läfst sie im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure trocknen. Man erhält eine compacte Masse, aufserhalb von blauer, innerhalb von grauer oder graublauer Farbe, die letztere stellt den weifsen Indigo dar, von dem man den blaugefärbten Theil durch Abschaben trennt.

Der frisch gefällte Niederschlag des weifsen Indigo erscheint in schmutzig weifsen dicken Flocken, welche im Sonnenlichte glänzend sind und eine kristallinische Beschaffenheit zeigen. Der weifse Indigo ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichtlöslich in alkalischen Flüssigkeiten, ohne ihre Reaction aufzuheben. In Alkohol und Aether ist er mit gelber Farbe löslich.

Frischgefällter weifser Indigo färbt sich, der Luft ausgesetzt, sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch blau, purpurfarben. In trocknem Zustande verwandelt er sich langsamer, wiewohl nach einigen Tagen völlig, in blauen Indigo. Alle Auflösungen des weifsen Indigo's lassen bei Berührung mit Luft den aufgelösten Indigo als dunkelblaues Pulver fallen.

Die Auflösungen des weifsen Indigo's in den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden sind gelb; Metallauflösungen werden davon gefällt, die Niederschläge, wenn sie an und für sich nicht blau sind, werden an der Luft blau. Manche davon, wie der Blei- und Silberniederschlag, geben beim trocknen Erhitzen purpurrothe Dämpfe. Die mit Eisenoxidul-, Zinnoxidul- und Bleioxidsalzen entstandenen Niederschläge sind weifs, die Verbindungen mit Kobaltoxidul und Manganoxidul grün; Kupferoxidsalze, so wie Eisenoxidsalze werden zu Oxidulsalzen unter Fällung von blauem Indigo reducirt. (*Berzelius.*)

Nach *Runge* giebt eine alkalische Auflösung von weifsem Indigo mit Eisenoxid- und Kupferoxidsalzen Niederschläge, welche, trocken erhitzt, das erstere ein grünes, das andere ein gelbes kristallinisches Sublimat liefern; das Indigsilberoxid liefert auf demselben Wege orangegelbe, das Indigquecksilberoxid grasgrüne Kristalle. Diese Verbindungen verdienen eine genauere Untersuchung.

### *Ueber die Zusammensetzung des blauen und weifsen Indigo.*

Die ersten zuverlässigen Analysen des blauen Indigo sind von *Walter Crum;* sie wurden von *Dumas* bestätigt, welcher die Formel $C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O_2$ dafür aufstellte. Spätere Analysen von *Erdmann* haben die Richtigkeit dieser Formel aufser allem Zweifel gestellt.

Was die Zusammensetzung des weifsen Indigo's betrifft, so scheint aus der Untersuchung von *Dumas* hervorzugehen, dafs derselbe von dem blauen nur insofern abweicht, als er ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält. Man betrachtete früher den weifsen und blauen Indigo als zwei Oxide des nemlichen Radikals, verschieden in ihrem Sauerstoffgehalte, und die Entstehung des farblosen Indigs durch Materien, welche eine grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, erklärte sich leicht durch eine Sauerstoffentziehung. Nach der Analyse des weifsen Indigo von *Dumas* ist, wie erwähnt, sein Sauerstoffgehalt nicht kleiner als wie der des blauen, und die Ansichten, die man über die Constitution beider hegen kann, hängen von der Entscheidung der Frage ab, in welcher Form der Wasserstoff in dem weifsen Indigo enthalten ist. Dieser Wasserstoff ist entweder darin in der Form von Wasser, oder in einer ähnlichen Weise darin vorhanden wie im Bittermandelöl. Nimmt man den Wasserstoff in der Form von Wasser darin an, so ist

blauer Indigo $C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O_2$
weifser Indigo $C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O + H_2O$;

es ist also hiernach der letztere das Hydrat eines niederen Oxids, ähnlich wie das Manganoxidulhydrat, was sein Wasser abgiebt, indem es in eine höhere Oxidationsstufe, in eine Art von Hyperoxid, übergeht.

Nach der andern Ansicht ist der blaue Indigo ähnlich dem Benzil, und der weifse dem Benzoin:

blauer Indigo $C_{16}\ N_2\ H_{10}\ O_2$ Benzil $C_{14}\ H_{10}\ O_2$
weifser Indigo $C_{16}\ N_2\ H_{10}\ O_2 + H_2$ Benzoin $C_{14}\ H_{10}\ O_2 + H_2$

Beide sind sich darin ähnlich, dafs der Wasserstoff durch oxidirende Materien ohne Ersatz hinweggenommen werden kann; diese Hinwegnahme erfolgt bei dem Benzil durch Salpertersäure, Chlor etc., bei dem weifsen Indigo durch den Contact mit Luft und andern sauerstoffhaltigen Körpern, die auf den neugebildeten blauen Indigo keine zersetzende Wirkung äufsern.

Das Verhalten des blauen Indigo's zu Traubenzucker bei Gegenwart von Alkalien scheint der ersteren Ansicht das Uebergewicht zu geben. Es ist erwähnt worden, dafs beim Zusammenbringen dieser drei Substanzen ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht, während der blaue Indigo zu weifsem Indig wird. Wenn man nun den letzteren als die Wasserstoffverbindung des blauen betrachtet, so müfste hier nothwendig Wasser zersetzt worden seyn, durch dessen Sauerstoff der Wasserstoff des Zuckers hinweggenommen und Aequivalent für Aequivalent ersetzt werden würde. Auf der einen Seite hätte man also eine Wasserzerlegung anzunehmen, auf der andern eine Wasserbildung. Der Sauerstoff des Wassers würde seinen Wasserstoff abgeben, um mit dem Wasserstoff des Zuckers wieder Wasser zu bilden. Diefs ist nicht wahrscheinlich.

Wir kennen aber den weifsen Indigo als einen Körper, welcher fähig ist, mit Oxiden in Verbindung zu treten, und es ist der Analogie angemessen, anzunehmen, dafs bei seiner Trennung von den Alkalien ein Aequivalent des Metalloxids ersetzt wird durch ein Aequivalent Wasser.

Hiernach wäre also der weifse Indigo ein Hydrat eines Oxides, welches 1 At. Sauerstoff weniger enthält wie der blaue Indigo.

Vergleichen wir die Formel der beiden Indigo's mit den Formeln des Alloxans und Alloxantins, so finden wir in diesen beiden Körpern ganz das Verhalten des weifsen und blauen Indigo's wieder, und kaum läfst sich ein Zweifel darüber hegen, dafs blauer Indigo und Alloxan, und weifser Indigo und Alloxantin in ihrer Constitution ähnlich sind.

Alloxan ist $C_8\ N_4\ H_8\ O_8$ Alloxantin $C_8\ N_4\ H_{10}\ O_8$
Blauer Indigo $C_{16}\ N_2\ H_{10}\ O_2$ Weifser Indigo $C_{16}\ N_2\ H_{12}\ O_2$

In dem Alloxantin haben wir 1 Aeq. Wasserstoff mehr wie im Alloxan, und da das letztere nachweisbar ein Hydrat ist, so ist kein Grund vorhanden die Existenz von fertig gebildetem Wasser in dem Alloxantin zu läugnen.

Hydrate von Wasserstoffverbindungen (ein Hydrat von Bittermandelöl und ähnlichen Körpern) sind aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

Nichtsdestoweniger verdient die Ansicht von *Dumas* Beachtung, da wir in den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit organischen Salzbasen (welche sich nicht als Oxide betrachten lassen) Wasserstoffverbindungen besitzen, welche eine gewisse Menge Kristallwasser in ihre Zusammensetzung aufnehmen.

Der blaue Indigo enthält zuletzt die Elemente von Cyan und Benzoyl oder Benzil, (es ist bekannt, dafs das Benzil mit kaustischen Alkalien eine indigblaue Auflösung bildet, die sich beim Erwärmen entfärbt). Wenn wir uns das Benzil vereinigt denken mit einem Aequivalent Cyan, so haben wir alle Elemente des Indigo's.

Benzil $C_{14}\ H_{10}\ O_2 + C_2\ N_2 = C_{16}\ N_2\ H_{10}\ O_2 =$ blauer Indigo.

## *Indig-Schwefelsäuren.*

Es ist erwähnt worden, dafs wasserfreie Schwefelsäure sich mit Indigo zu einer purpurrothen Masse vereinigt, die sich in Wasser ohne Erhitzung zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst. Rauchendes Vitriolöl löst den fünften Theil seines Gewichts gewöhnlichen Indigo unter Erwärmung nach 24 Stunden vollkommen auf; diese Flüssigkeit mischt sich mit Wasser

unter starker Erhitzung, ohne einen unlöslichen Rückstand zu lassen. Bringt man reinen feingepulverten blauen Indigo mit 15 Theilen gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat, die man vor ihrer Anwendung einige Minuten im Sieden erhalten und wieder erkalten gelassen hat, oder 1 Theil eines feinen käuflichen Indigs mit 8 Th. Schwefelsäurehydrat zusammen, so erfolgt nach einigen Tagen in gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 50 bis 60° eine vollkommene Lösung; sie ist tief blau und läfst sich meistens ohne Absatz mit Wasser mischen. Nimmt man auf einen Theil reinen Indigo nur 8 — 10 Theile Schwefelsäure, so bleibt in allen Fällen ein purpurrothes Pulver, was in verdünnten Säuren unlöslich ist, aber in reinem Wasser, beim fortgesetzten Waschen, eine klare dunkelblaue Auflösung bildet.

Was die Schwefelsäure in der blauen Auflösung enthält ist *Indigschwefelsäure*, der in Säuren unlösliche purpurrothe Absatz ist *Purpurschwefelsäure*. Beide sind Verbindungen von Schwefelsäure mit Indigo, der durch die Berührung mit dieser Säure eine Veränderung erlitten hat. *Walter Crum*, welcher diese Verbindungen zuerst einer Untersuchung unterwarf, beobachtete, dafs die Indigschwefelsäure, mit einem Alkali gesättigt, einen blauen Niederschlag gab (*blauer Carmin*), der in salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich, in reinem Wasser leicht löslich war; er fand ferner, dafs die blaue Auflösung der Purpurschwefelsäure in Wasser sich gegen die Salze der alkalischen Basen ganz gleich verhielt, nur war der Niederschlag nicht blau, sondern purpurroth; er hielt ihn für identisch mit dem purpurrothen Körper, der beim Verdünnen der Indiglösung ungelöst zurückblieb. Den ersteren Körper bezeichnete er mit *Coerulin*, den andern mit *Phoenicin* (*Indigpurpur; Berzelius*). *Berzelius* zeigte später, dafs beide Substanzen Verbindungen sind von verändertem Indigo mit Schwefelsäure, die sich mit alkalischen Basen zu leicht in reinem Wasser löslichen, aber in salzhaltenden Flüssigkeiten unlöslichen Salzen verbinden; woher es denn kommt, dafs blaue und purpurrothe Niederschläge durch Salze mit alkalischer Basis aus ihren wässerigen oder sauren Auflösungen erhalten werden. Legt man in die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung reine Wolle oder Wollenzeug, so färbt sich dieses blau und die Auflösung wird farblos. Die Farbe läfst sich der Wolle weder durch Wasser noch durch Alkohol, leicht aber durch kohlensaures Ammoniak entziehen. Verdampft man die erhaltene blaue Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so trennt er sich in zwei Ammoniaksalze, von denen das eine ungelöst zurückbleibt. Das in Alkohol lösliche enthält (nach *Berzelius*) indigblauunterschwefelsaures, das darin unlösliche Ammoniaksalz indigblauschwefelsaures Ammoniak. Beide lösen sich leicht in Wasser und geben, das erstere mit basischem, das andere mit neutralem essigsaurem Bleioxid blaue Niederschläge, die, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, in Schwefelblei und in lösliche *Indigunterschwefelsäure* oder *Indigschwefelsäure* zerlegt werden.

Frisch aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellt, sind die abgeschiedenen Indigschwefelsäuren schwach gelblich oder farblos und geben, im luftleeren Raume über Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure abgedampft, dunkelgelbe zähe Massen, die an der Luft schmutziggrün und zuletzt blau werden. An freier Luft bei 50° abgedampft färben sie sich rasch und hinterlassen blaue, an der Luft feucht werdende Massen von Indigblauunterschwefelsäure oder Indigblauschwefelsäure. Diese beiden Säuren sind leicht löslich in Alkohol, sie werden durch Schwefelwasserstoff unter Fällung von Schwefel, bei Berührung mit Zink oder Eisen, ohne Gasentwickelung farblos; es entstehen in letzterem Fall Zink- oder Eisenoxidulsalze dieser Säuren, welche an der Luft mit grofser Schnelligkeit Sauerstoff anziehen, wodurch die ursprüngliche blaue Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Die beiden Indigschwefelsäuren bilden mit Basen eine Reihe von Salzen, von denen sich die Verbindungen mit alkalischen Basen durch ihre Unlöslichkeit in salzhaltigen Flüssigkeiten auszeichnen. Wenn die mit

Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung von der Purpurschwefelsäure abfiltrirt und mit einem löslichen Kalisalze (Salpeter ausgenommen, durch den die Farbe zerstört wird), essigsaurem, kohlensaurem Kali, gesättigt wird, so schlägt sich schwefelsaures und indigschwefelsaures Kali in Gestalt eines aufgequollenen blauen Pulvers nieder. Wird es auf einem Filter ausgewaschen, bis das Waschwasser anfängt sich dunkelblau zu färben, sodann in Wasser vertheilt, dieses zum zweitenmale mit essigsaurem Kali gesättigt und diese Operation so oft wiederholt, als sich noch schwefelsaures Kali als Beimischung des blauen Niederschlags nachweisen läfst, zuletzt der feuchte Brei mit Alkohol vollständig ausgewaschen, so nimmt dieser das essigsaure Kali hinweg und es bleibt reines indigblauschwefelsaures Kali zurück.

Dieser Niederschlag ist es, der in Deutschland *blauer Carmin*, in Frankreich mit löslichem Indigo (*Indigo soluble*) bezeichnet wird.

Aus einer kochendheifsen verdünnten Auflösung des obenerwähnten Kalisalzes, die man mit einer Auflösung von Chlorbarium mischt, erhält man nach dem Filtriren eine tiefblaue Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Art von Gallerte, welche leicht auszuwaschen ist, gesteht. (*Dumas.*) Dieser Niederschlag enthält stets eine gewisse Menge Kali. (*Dumas.*)

Die indigblauunterschwefelsauren Salze unterscheiden sich von den indigblauschwefelsauren durch ihre bei weitem gröfsere Löslichkeit in Wasser. Namentlich sind die Baryt- und Bleisalze der Indigblauunterschwefelsäure leicht in Wasser löslich, ihre Zusammensetzung ist noch nicht näher erforscht.

Die löslichen indigblauschwefelsauren Salze erleiden in Berührung mit überschüssigen kaustischen Alkalien eine Veränderung, welche derjenigen wahrscheinlich ähnlich ist, die der blaue Indigo, mit denselben Körpern behandelt, in höherer Temperatur erfährt. (Siehe Zersetzungsprodukte des blauen Indigo's durch kaustische Alkalien.)

Indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwasser gelöst, färbt sich beim Erwärmen in einem verschlossenen Gefäfse grün, und wird bei diesem Zeitpunkt durch Säuren wieder blau; längere Zeit erwärmt nimmt die Flüssigkeit eine Purpurfarbe an, während sich beim Erkalten ein braungefärbter Kalkniederschlag bildet.

Geschieht diese Behandlung bei Zutritt der Luft, so durchläuft die Lösung alle Farben von grün, purpurroth, hochroth und nimmt zuletzt eine rein gelbe Farbe an. Diese Farben entsprechen drei von einander verschiedenen Zersetzungsprodukten, welche saure Eigenschaften besitzen und mit Leichtigkeit erhalten werden können, wenn die kalkhaltigen Flüssigkeiten durch Kohlensäure vom Kalke befreit und zur Trockne abgedampft werden.

Die purpurrothe Flüssigkeit giebt einen Rückstand, der nach der Behandlung mit Alkohol, welcher sich damit gelb färbt, in Wasser wieder mit purpurrother Farbe löslich ist. Diese Auflösung bildet mit neutralem essigsaurem Bleioxid einen braunrothen Niederschlag, aus welchem mit Schwefelwasserstoff eine mit Purpurfarbe in Wasser lösliche Säure abgeschieden wird. *Berzelius* bezeichnet sie mit *Purpurinschwefelsäure.* Die mit neutralem essigsaurem Bleioxid gefällte Flüssigkeit giebt mit Bleiessig einen zweiten Niederschlag von grauer Farbe.

Sucht man bei Behandlung des indigblauschwefelsauren Kali's, durch beschränkten Zutritt der Luft, den Punkt zu treffen, wo die Flüssigkeit hochroth erscheint, und behandelt sie auf gleiche Weise, so erhält man bei Digestion der durch Abdampfen gewonnenen dunkelbraunen, ins Grüne ziehenden Masse mit Alkohol eine gelbe Auflösung und einen rothen Rückstand, der sich mit schön rother Farbe in Wasser löst.

Die gelbe alkoholische Auflösung enthält eine kristallisirbare gelbe Säure, die man, an Bleioxid gebunden, beim Vermischen derselben mit essigsaurem Bleioxid und durch Zersetzung des gebildeten citrongelben Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff erhält. *Berzelius* nennt sie *Flavinschwefelsäure.*

Die wässerige schön rothe Auflösung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes wird durch Bleiessig blafsroth niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff scheidet aus diesem Niederschlag eine rothe, nach dem Verdunsten extractähnliche Säure, aus welcher Alkohol eine rothgelbe Säure (*Berzelius Fulvinschwefelsäure*) auszieht, während eine rothe nicht kristallinische Masse von sauren Eigenschaften zurückbleibt, die *Berzelius Rufinschwefelsäure* nennt. Alle diese Produkte bedürfen einer genauern Untersuchung.

Alle indigschwefelsauren Salze lösen sich in Aetzkalilauge in der Kälte auf, wobei sie ihre blaue Farbe in Gelb umändern; hiebei entwickelt sich Ammoniak. Diese Auflösungen werden beim Sättigen mit einer Säure wieder tief indigblau; wird hingegen die alkalische Auflösung erwärmt, so verliert sie ihr Vermögen durch Säuren wieder blau zu werden.

Durch Salpetersäure, Chlor und Brom wird die blaue Farbe aller indigblauschwefelsauren Salze zerstört, die Flüssigkeiten nehmen eine gelbe Farbe an.

Die *Purpurschwefelsäure* (Phönicinschwefelsäure, *Berzelius*) erzeugt sich bei der Behandlung des Indigo's mit englischer Schwefelsäure, bei Anwendung von rauchender Nordhäuser Schwefelsäure vorzüglich nur dann, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt. Wie erwähnt bleibt sie beim Verdünnen des schwefelsauren Indigo's ungelöst zurück, und kann auf einem Filter von der Auflösung getrennt werden. Mit reinem Wasser gewaschen löst sich die Purpurschwefelsäure mit der nemlichen blauen Farbe auf, welche die Indigblauschwefelsäure charakterisirt; allein diese Auflösung giebt, mit Alkalien oder mit essigsaurem Kali, Salmiak, Bittererde-, Kupferoxid-, Zinnoxid-, Eisenoxidul-, Thonerde-Salzen gesättigt, flockige purpurfarbene Verbindungen von Purpurschwefelsäure mit den Basen dieser Salze. Das Ammoniak- und Natronsalz dieser Säure sind am leichtesten, schwerer löslich sind ihre Verbindungen mit Talkerde, Zinnoxid und Kupferoxid, und am vollkommensten wird die Purpurschwefelsäure durch Alaun und Chlorcalcium gefällt. Das Ammoniaksalz, oder richtiger vielleicht die durch Salmiak aus der wässerigen Purpurschwefelsäure gefällte Verbindung giebt trocken erhitzt, unter Entwickelung eines rothen Gases, dem sublimirten Indigblau ähnliche Kristalle, welche zuweilen einen grün metallischen Glanz haben und beim Glätten braun-, nicht kupferglänzend werden.

Die purpurschwefelsauren Salze lösen sich leichter in Alkohol als in Wasser, die wässerige Auflösung derselben verliert durch alle reducirenden Materien ihre blaue Farbe; sie verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol und Kalk etc. genau wie die indigschwefelsauren.

## *Zusammensetzung der Indigschwefelsäuren.*

Nach der Untersuchung von *Dumas* enthält die Indigschwefelsäure in dem Kalisalze die Elemente des Indigo's, weniger 1 At. Wasser, verbunden mit 2 Atomen Schwefelsäure. Bei dem Zusammenbringen des Indigo's mit Schwefelsäure würde demnach entweder 1 At. fertig gebildetes Wasser aus dem Indigo austreten, und in dieser Beziehung wäre die Bildung der Indigschwefelsäure ähnlich der Entstehung der Aetherschwefelsäure (des sauren schwefelsauren Aethyloxids), oder es würde durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure aus dem Wasserstoff des Indigs und dem Sauerstoff der Schwefelsäure, oder aus den Bestandtheilen des Indigs selbst ein Atom Wasser neu gebildet, und dieses Wasser würde in den indigschwefelsauren Salzen ersetzbar seyn durch 1 At. Metalloxid. Nach der ersteren Ansicht wäre sonach der Indigo, ähnlich dem Alkohol, das Hydrat eines organischen Oxides, zusammengesetzt nach der Formel:

$C_{16}\,N_2\,H_8\,O + H_2O$, und die Indigschwefelsäure würde seyn

$C_{16}\,N_2\,H_8\,O + 2SO_3 + aq$, oder $C_{16}\,N_2\,H_8\,O, SO_3 + SO_3, aq$

$C_{16}\,N_2\,H_8\,O, SO_3 + SO_3, KO$ das Kalisalz.

Das Verhalten der indigschwefelsauren Salze scheint aber dieser Ansicht von der Natur des Indigs zu widersprechen. Als ein dem Aether ähnliches organisches Oxid würde der Indigo in der Indigschwefelsäure die Rolle einer Basis spielen, welche, wie das Aethyloxid, ersetzbar seyn müfste durch andere Metalloxide. Wenn es in der That gelänge, den Indigo (das Hydrat des Oxids) aus seiner schwefelsauren Verbindung, ähnlich wie Alkohol aus der Aetherschwefelsäure, wieder darzustellen, so liefse sich dieser Ansicht nichts entgegensetzen; allein diefs gelingt unter keinerlei Umständen.

Man gelangt zu noch sonderbareren Schlüssen, wenn man versucht die Zusammensetzung des weifsen (reducirten) Indigo's mit der des blauen nach diesen Voraussetzungen in Beziehung zu bringen. Enthält der blaue Indigo ein Atom Sauerstoff in der Form von Wasser, so kann dieses Wasser bei seinem Uebergange in den Zustand des weifsen Indigo's keine Aenderung erlitten haben.

Der weifse Indigo könnte hiernach also nur seyn entweder die Wasserstoffverbindung eines Oxids, was die Natur einer Salzbasis besitzt, oder eine Verbindung von einem sauerstofffreien Körper mit zwei Atomen Wasser.

$$\text{Weifser Indigo } C_{16}\,N_2\,H_8\,O + H_2 + H_2\,O \text{ oder}$$
$$\text{do.} \quad \text{do.} \quad C_{16}\,N_2\,H_8 + H_2\,O + H_2\,O$$

Keine von diesen Formeln hat in Hinsicht auf die Constitution des weifsen Indigo's die mindeste Wahrscheinlichkeit für sich, und es bleibt nichts anderes übrig, als die Indigschwefelsäure zu derjenigen Klasse von Verbindungen zu stellen, zu welcher die Aetherunterschwefelsäure gehört. *Dumas* ist geneigt, den blauen Indigo als die Wasserstoffverbindung von Benzoyl (oder vielleicht von Benzil) zu betrachten, in welchem letzteren, nemlich dem Benzoyl, 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Cyan, nach folgender Formel: $C_{14}\left.\begin{matrix}H_8\\Cy_2\end{matrix}\right\}O + H_2$, und in diesem Fall müfste man den weifsen Indigo als $C_{14}\begin{matrix}H_8\\Cy_2\end{matrix}O + 2H_2$ und die Indigschwefelsäure als Indigunterschwefelsäure betrachten

$$C_{14}\begin{matrix}H_8\\Cy_2\end{matrix}O + S_2\,O_5 + aq \text{ Indigunterschwefelsäure.}$$

Diese Säure würde demnach entstehen durch Bildung von 1 Atom Wasser aus 1 Aeq. Sauerstoff, von zwei Atomen Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasserstoff aus 1 At. Indigo. Die Ansicht, dafs die Indigschwefelsäure keine Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure enthält, hat die Existenz einer grofsen Anzahl ähnlicher Verbindungen für sich und ist unter allen die wahrscheinlichste.

Die purpurschwefelsauren Salze enthalten nach *Dumas* eine aus 2 Atomen Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure zusammengesetzte Säure, die zusammen 1 At. Basis sättigen.

Alle Beobachtungen, die man über das Verhalten des weifsen Indigo's angestellt hat, beweisen, dafs sein Uebergang in blauen Indigo von einer Sauerstoffaufnahme bedingt ist. Ist nun der weifse Indigo ein Hydrat, was höchst wahrscheinlich ist, und tritt bei seiner Oxidation das Hydratwasser aus, so wird sich sein Gewicht beim Uebergange in blauen Indigo um das Gewicht des ausgetretenen Wasserstoffs vermindern, und es läfst sich den Versuchen, die man angestellt hat, um aus der Menge des aufgenommenen Sauerstoffgases oder aus der Menge von Kupferoxid, was davon zu Oxidul oder Metall reducirt wird, die Gewichtszunahme zu bestimmen, welche der weifse Indigo erfahren mufs um in blauen Indigo überzugehen, kein, diesen Gegenstand entscheidendes, Gewicht beilegen.

*Berzelius* fand, dafs 100 Th. Indigblau bei ihrer Entstehung aus weifsem Indigo 4,65 Th. Sauerstoff aufgenommen hatten; diefs ist der berechneten Menge Sauerstoff (6,015), bei der Schwierigkeit, sich durch Behandlung aus käuflichem Indigo mit den verschiedenen Lösungsmitteln reines Indigblau darzustellen, nahe genug, um daraus schliefsen zu können, dafs der blaue Indigo, um zu weifsem Indigo reducirt zu werden, die Hälfte

seines Sauerstoffs abgiebt. Bei der Oxidation des weifsen Indigo's bei Gegenwart von einem freien Alkali entsteht neben blauem Indigo offenbar auf Kosten des freien Sauerstoffs eine gelbe oder vielmehr gelbrothe Materie, und die Sauerstoffquantität, welche absorbirt wird, ist weit gröfser, als sie der Rechnung nach seyn sollte. Eine ähnliche gelbe Substanz bildet sich bei allen Reductionen des blauen Indigo's, sobald die reducirende Flüssigkeit einen grofsen Ueberschufs von Alkali enthält.

## *Oxidationsprodukte des blauen Indigo's.*

### *Isatin.*

Durch Behandlung des blauen Indigo's mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erhält man als eins der interessantesten Oxidationsprodukte des Indigo's das von *Erdmann* und *Laurent* gleichzeitig entdeckte *Isatin.* Zu seiner Darstellung wird das mit Wasser fein abgeriebene Indigblau in einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, was man in 20—30 Th. Wasser zuvor gelöst hat, gelinde erwärmt, wo sich der Indigo im Anfange ohne Gasentwickelung, zu Ende mit sehr schwacher Entwickelung von kohlensaurem Gas zu einer tief gelbbraunen Flüssigkeit löst, aus welcher nach dem Erkalten und Abdampfen das Isatin kristallisirt. Die erhaltenen Kristalle reinigt man durch wiederholte Kristallisation aus Wasser, zuletzt aus Alkohol.

Das Isatin bildet dunkelmorgenrothe oder gelbrothe Kristalle (Combinationen eines rhombischen Prisma's), welche, aus weingeistigen Flüssigkeiten erhalten, einen starken Glanz besitzen; sie sind in kaltem Wasser schwierig, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Auflösungen färben die Haut und ertheilen ihr einen unangenehmen Geruch. Die Kristalle zerlegen sich beim Erhitzen und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Durch Chlor wird es in Chlorisatin und Bichlorisatin verwandelt. In ätzenden Alkalien aufgelöst geht es in Isatinsäure über.

Nach *Laurent's* und *Erdmann's* Analyse entspricht die Zusammensetzung des Isatins genau der Formel $C_{16}\ N_2\ H_{10}\ O_4$, welche von der des blauen Indigo's durch zwei Atome Sauerstoff differirt, den derselbe aus der Chromsäure aufnimmt, um in Isatin überzugehen.

### *Isatinsäure.*

Das Isatin löst sich in Kalilauge mit dunkelpurpurrother Farbe auf, die sich beim Erwärmen in Hellgelb umändert; beim Abdampfen erhält man aus dieser Flüssigkeit ein kristallinisches Kalisalz, was in Alkohol löslich ist und daraus in harten, farblosen, kleinen Prismen kristallisirt. Wird eine Auflösung dieses Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxid vermischt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine saure farblose Flüssigkeit liefert, aus welcher bei freiwilligem Verdampfen *Isatinsäurehydrat* als weifses, kaum kristallinisches Pulver erhalten wird. Diese Säure ist in kaltem Wasser vollständig löslich, wird aber beim Erhitzen ihrer wässerigen Auflösung zersetzt in Wasser und Isatin, mit dessen Entstehung die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Die löslichen isatinsauren Salze verhalten sich gegen Mineralsäuren auf eine ähnliche Weise; werden ihre Auflösungen in der Kälte damit versetzt, so bemerkt man keine Veränderung, beim Erwärmen der Mischung wird sie rasch rothgelb gefärbt und sie setzt alsdann beim Erkalten Isatin in Kristallen ab.

Nach der Analyse ihres Silbersalzes enthält die an Basen gebundene Isatinsäure die Elemente des Isatins plus 1 At. Wasser.

$C_{16}\ N_2\ H_{12}\ O_5$ Formel der an Basen gebundenen Isatinsäure.
$C_{16}\ N_2\ H_{12}\ O_5 + AgO$ isatinsaures Silberoxid.

Diese Säure entsteht mithin auf eine ähnliche Art wie die Benzilsäure aus Benzil; allein das hinzugetretene Atom Wasser ist darin sehr schwach ge-

bunden und trennt sich von dem Hydrate der Säure durch schwache Erwärmung, wodurch sie wieder in Isatin übergeht.

Isatinsaures Kali giebt mit Barytsalzen einen weifsen, in heifsem Wasser löslichen, mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit ebenfalls löst, wobei sich ein Theil durch Abscheidung von Metall schwärzt. Die heifse Auflösung des Silbersalzes setzt theils blättrige, theils körnige Kristalle ab.

Isatin verbindet sich mit Ammoniak zu dem Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche die Elemente von 3 At. Isatin und 2 At. Wasser enthält. (*Laurent.*)

## *Isatyd.*

Löst man Isatin durch Erwärmen in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium auf, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung ein weifses, ins Gelbliche ziehendes, nicht kristallinisches Pulver ab, welches frei von Schwefel ist. *Erdmann* bezeichnet diese Substanz mit *Isatyd;* sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht löslich in Ammoniak und kaustischen Alkalien mit dunkelrother Farbe, welche beim Erwärmen der Auflösung in gelb übergeht. Die concentrirte Auflösung in Kali setzt beim Erkalten Kristalle ab, mit Salzsäure übersättigt bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag.

Die Zusammensetzung des Isatyds drückt *Erdmann* durch die Formel $C_{16}\,H_{12}\,N_2\,O_5$ aus, wonach es aus Isatin durch Entziehung von zwei Atomen Sauerstoff und durch Hinzutreten von 1 At. Wasser entstehen würde; da aber die Bestimmung des Stickstoffgehalts versäumt wurde, so bleibt ein Hinzutreten von Stickstoff in der Form von Ammoniak ungewifs. Die Formel $C_{16}\,N_4\,H_{10}\,O$ ist dem ausgemittelten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (68,42 C, 4,34 H) nicht entgegen.

In einer Darstellung von Isatyd, zu welcher sich *Erdmann*, anstatt frischen Schwefelammoniums, der Flüssigkeit bediente, aus welcher von einer früheren Bereitung Isatyd sich ausgeschieden hatte, erhielt er anstatt eines weifsen Isatyds ein violettes kristallinisches Pulver, was in seinem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Formel $C_{16}\,N_4\,H_{12}\,O$ nahe kommt.

## *Verhalten des Isatins zu Chlor.*

Beim Sättigen einer Auflösung von Isatin mit Chlor entstehen zwei chlorhaltige neue Verbindungen, von denen die eine, das Chlorisatin, dem Isatin in seiner Zusammensetzung insofern ähnlich ist, als beide einerlei Anzahl von Atomen an Elementen enthalten. In dem Chlorisatin finden sich aber 2 At. Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 2 At. Chlor.

$$\text{Isatin } C_{16}\,N_2\,H_{10}\,O_4 \qquad \text{Chlorisatin } C_{16}\,N_2 \left.\begin{matrix} H_8 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

In dem Bichlorisatin finden sich 4 Atome Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 4 At. Chlor $C_{16}\,N_2 \left.\begin{matrix} H_6 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O$.

Die beiden neu entstandenen Produkte der Einwirkung des Chlors auf Isatin sind in kaltem Wasser kaum löslich, sie scheiden sich bei ihrer Bildung in Gestalt eines gelben flockigen, etwas kristallinischen Niederschlags ab und lassen sich durch Kristallisation aus Alkohol von einander trennen. In Alkohol lösen sich beide leicht auf; die Auflösung giebt, concentrirt und erkaltet, im Anfange Kristalle von Chlorisatin; die aus der Mutterlauge sich bildenden Kristalle sind Bichlorisatin.

## *Chlorisatin.*

Das Chlorisatin kristallisirt in durchsichtigen, orangegelben, vierseitigen, geruchlosen Prismen und Blättchen von bitterm Geschmack, es subli-

mirt über 160° unter theilweiser Zersetzung, löst sich kaum in kaltem, in 60 Th. siedendem Wasser; in heifsem Alkohol ist es leicht mit tief orangegelber Farbe löslich, 100 Theile Alkohol von 14° lösen 0,455. Die Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und wird durch Wasser wieder daraus dem Anschein nach unverändert abgeschieden. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt wird es zersetzt. In Silbersalzen bringen die Auflösungen des Chlorisatins keinen Niederschlag von Chlorsilber hervor.

## *Chlorisatinsäure.*

Gegen kaustische Alkalien verhält sich das Chlorisatin genau wie das Isatin; in Aetzkali gelöst und erwärmt verwandelt sich die anfänglich entstehende dunkelrothe Färbung in Gelb, und es kristallisirt aus dieser Auflösung ein hellgelbes Kalisalz einer neuen Säure, welche die Elemente des Chlorisatins plus 1 At. Wasser enthält. Die Säure selbst läfst sich aus dem Kalisalz nicht darstellen, sie verhält sich von den Basen getrennt, mit denen sie verbunden war, wie die Isatinsäure in der Wärme, indem sie bei ihrer Abscheidung durch stärkere Säuren in Chlorisatin und Wasser zerfällt.

*Chlorisatinsaures Kali.* $C_{16}\,N_2\,H_{18}\,Cl_2\,O_5 + KO$. Dieses Salz bildet durchsichtige, schwefelgelbe, glänzende Schuppen oder vierseitige Nadeln; es ist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol löslich, die Auflösung schmeckt bitter und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag von chlorisatinsaurem Silberoxid, welcher in siedendem Wasser löslich ist. Mit einer gesättigten Auflösung von Chlorbarium vermischt erhält man tiefgoldgelbe oder blafsgelbe Blätter von dem entsprechenden Barytsalz. Das eine dieser Barytsalze, das hellgelbe, enthält 1 Atom, das dunkelgelbe 3 Atome Kristallwasser, welche bei 160° entweichen.

*Chlorisatinsaures Bleioxid* erhält man aus dem Kalisalz und essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxid in der Form eines glänzend gelben gallertartigen Niederschlags, der sich nach einigen Minuten in ein scharlachrothes kristallinisches Pulver verwandelt; dieses Bleisalz löst sich in siedendem Wasser und setzt sich daraus wieder mit rother Farbe ab. Das rothe Salz ist nach der Formel $C_{16}\,N_2\,H_{18}\,Cl_2\,O_5$, PbO + 2aq zusammengesetzt.

## *Bichlorisatin.*

Das Bichlorisatin erhält man aus der alkoholischen Lösung in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen, es ist in Wasser und Alkohol etwas löslicher als Chlorisatin, 100 Theile Alkohol von 0,830 lösen 3,40 Bichlorisatin; in seinem übrigen Verhalten und Eigenschaften ist es dem Chlorisatin sehr ähnlich.

## *Bichlorisatinsäure.*

Ganz mit den nemlichen Erscheinungen, welche die Bildung des isatin- und chlorisatinsauren Kali's begleiten, entsteht bei Behandlung des Bichlorisatins mit Kalilauge bichlorisatinsaures Kali. Die concentrirte Auflösung giebt nach dem Erkalten dieses Salz in hellgelben Schuppen, die man durch neue Kristallisationen aus Alkohol rein erhält.

Die Bichlorisatinsäure ist beständiger wie die Chlorisatinsäure, sie läfst sich durch Mineralsäuren aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes in der Form eines gelben Pulvers gewinnen, was sich ziemlich leicht in Wasser löst, aber beim Trocknen schon in gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt in Wasser und Bichlorisatin. Die gesättigte wässerige Auflösung dieser Säure auf 60° erwärmt trübt sich und setzt Bichlorisatin ab. Die heifs gesättigte Auflösung des bichlorisatinsauren Kali's erstarrt zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse. Aus Wasser kristallisirt enthält das Kalisalz 2 Atome, aus Weingeist 1 Atom Kristallwasser.

Das Baryt- und Silbersalz der Bichlorisatinsäure sind den chlorisatinsauren ähnlich. Das Bleisalz ist gelb und behält diese Farbe unverändert; das Kupfersalz besitzt im Augenblick der Darstellung die Farbe des Eisenoxidhydrates, in wenigen Augenblicken wird es aber blafsgrünlichgelb, zuletzt carminroth.

---

Durch die Einwirkung des Broms auf Isatin entsteht Bromisatin und Bibromisatin, von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung wie die beschriebenen Chlorverbindungen. Das Bibromisatin verwandelt sich, in Alkalien gelöst, in Bibromisatinsäure.

---

Das Verhalten des Isatins zu Chlor ist dem der salicyligen Säure sehr ähnlich, wahrscheinlich verhalten sich die verschiedenen Chlorverbindungen zu Ammoniak auf eine ähnliche Weise wie das Chlorsalicyl.

## *Chlorisatyd.*

Löst man Chlorisatin in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Wärme auf und läfst die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein weifses oder gelblichweifses, wenig kristallinisches, schwefelfreies Pulver aus, welches *Erdmann* mit *Chlorisatyd* benannt hat. Das Chlorisatyd ist in Wasser sehr wenig, in Ammoniak und Alkalien mit rother Farbe löslich, welche beim Erwärmen blafsgelb wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}\,H_{10}\,N_2\,Cl_2\,O_4$.

Beim Erhitzen wird das Chlorisatyd zersetzt in Wasser, Chlorisatin und in einen neuen Körper, den *Erdmann Chlorindin* nennt; der letztere bleibt als violettes Pulver im Rückstand, seine Formel ist $C_{16}\,H_{10}\,N_2\,Cl_2\,O_2$.

Die Auflösung des Chlorisatyds in Kalilauge giebt nach dem Concentriren und Verdampfen ein Kalisalz einer neuen Säure, der *Chlorisatydsäure.*

Das Bichlorisatin verhält sich gegen Schwefelammonium ähnlich wie das Chlorisatin, es entsteht daraus Bichlorisatyd und durch dessen Auflösung in Alkali Bichlorisatydsäure.

## *Sulfisatyd.*

Eine Auflösung von Isatin in Alkohol, die man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, wird unter Absatz von Schwefel hellgelb und längere Zeit am Lichte stehend, röthlich; durch Zusatz von Wasser erhält man daraus einen bräunlichrothen Niederschlag, welcher 24,70 — 24,27 Schwefel, 53,51 Kohlenstoff, 3,40 Wasserstoff (Stickstoff nicht ausgemittelt) enthält. *Erdmann* nennt diesen Körper *Sulfisatin.*

## *Sulfochlorisatyd.*

Sättigt man eine Auflösung von Chlorisatin in Alkohol mit Schwefelwasserstoffgas, so schlägt sich ein weifser pulveriger Körper nieder, aus dem man durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser noch mehr erhält. Durch die Analyse desselben erhielt *Erdmann* 31,09 Schwefel, 41,7 Kohlenstoff, 2,37 Wasserstoff (Chlor und Stickstoff unbestimmt).

## *Chloranil.*

Durch Einwirkung von Chlorgas auf eine warmgehaltene Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol entsteht unter andern Produkten ein aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor zusammengesetzter Körper, welcher von *Erdmann* entdeckt und mit *Chloranil* bezeichnet worden ist. Bei seiner Darstellung erhält man es eingemengt in eine ölartige Flüssigkeit, die, durch Wasser und Alkohol hinweggenommen, das Chloranil in der Form von blafsgelben perlmutterglänzenden Schuppen hinterläfst. Das Chloranil ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, leichter in heifsem

Alkohol und daraus kristallisirbar; es erleidet durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure keine Veränderung, verflüchtigt sich in gelinder Wärme und sublimirt ohne zu schmelzen und ohne Rückstand; rasch erhitzt schmilzt es unter Zersetzung. Die Zusammensetzung des Chloranils wird durch die Formel $C_6\ O_2\ Cl_4$ ausgedrückt. Löst man es in kaustischer Kalilauge auf, so tritt die Hälfte seines Chlors an Kalium, dessen Sauerstoff seine Stelle einnimmt, es entsteht Chlorkalium und Chloranilsäure, $C_6\ O_3\ Cl_2$. In Schwefelkalium löst sich Chloranil mit gelber Farbe; diese Auflösung giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag, sie färbt sich an der Luft, alle Nuancen von Roth durchlaufend, bis sie zuletzt purpurroth und unter Absatz eines schwarzen unlöslichen Körpers undurchsichtig wird.

## *Chloranilsäure.*

Die heifse Auflösung des Chloranils in Kalilauge giebt beim Erkalten bräunlich purpurrothe glänzende Prismen von chloranilsaurem Kali. Eine Auflösung dieses Kalisalzes giebt kalt mit Salzsäure vermischt röthlichweifse glänzende kleine Schuppen von Chloranilsäurehydrat; in der Wärme abgeschieden setzt sie sich in mennigrothen Körnern, oder in gelbrothen Blättchen von starkem Glanz aus der Flüssigkeit beim Erkalten ab. In reinem Wasser löst sich die Chloranilsäure mit violettrother Farbe, sie wird aus dieser Auflösung durch Schwefel- und Salzsäure gefällt; durch Salpetersäure wird sie rasch und schnell zersetzt. In der Wärme ist sie unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Die kristallisirte Säure enthält 2 At. Wasser, von denen 1 Atom bei 115° entweicht, das andere ist Hydratwasser, was ohne Zersetzung durch Wärme nicht ausgeschieden werden kann.

Chloranilsaures Kali. $C_6\ O_3\ Cl_2$, KO, aq. Dieses Salz zerlegt sich beim Erhitzen unter einer schwachen Verpuffung und unter Ausstofsung purpurrother Dämpfe, es löst sich in Wasser und Alkohol mit purpurvioletter Farbe. Diese Auflösungen geben mit Silbersalzen chloranilsaures Silberoxid, $C_6\ O_3\ Cl_2$, AgO, in Gestalt eines rothbraunen, pulverigen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlags. Mit Ammoniak bildet die Säure kristallisirbares chloranilsaures Ammoniumoxid, was dem Kalisalz in seinem Verhalten ähnlich ist.

## *Chloranilammon und Chloranilam.*

Chloranil löst sich beim Erwärmen in kaustischem Ammoniak mit blutrother Farbe, und diese Flüssigkeit giebt beim Erkalten und Verdampfen Kristalle von *Chloranilammon;* man erhält es in der Form von kleinen flachen kastanienbraunen Nadeln, die sich in kaltem Wasser, leichter in heifsem mit purpurrother Farbe lösen. Diese Auflösung giebt durch Säuren keinen Niederschlag von Chloranilsäurehydrat, die Flüssigkeit färbt sich im Gegentheile dunkler, und aus einer mit Salzsäure versetzten gesättigten Lösung von Chloranilammon in Wasser setzen sich tiefschwarze Nadeln von Diamantglanz ab. Es ist diefs ein neuer Körper, den *Erdmaun* mit *Chloranilam* bezeichnet.

Das Chloranilammon enthält die Elemente von 2 At. Chloranilsäure und 2 Aeq. Ammoniak, $C_{12}\ O_6\ Cl_4$, $N_4\ H_{12}$, im kristallisirten Zustande aufser diesen noch 9 Atome Wasser, die es beim Erwärmen abgiebt. Das *Chloranilam* enthält die Elemente des Chloranilammons minus 1 Aeq. Ammoniak, $C_{12}\ O_6\ Cl_4$, $N_2\ H_6$, im kristallisirten Zustande aufserdem noch 5 At. Wasser, welche bei 130° entweichen.

Chloranilammon und Chloranilam lassen sich nicht als Ammoniaksalze ansehen, da in beiden im trocknen Zustande das zur Bildung des Ammoniumoxids nöthige Atom Wasser fehlt; ebensowenig läfst sich annehmen, dafs sie Chloranilsäure fertig gebildet enthalten, da ihre Auflösungen gegen Metallsalze ein den löslichen Chloranilsalzen durchaus unähnliches Verhalten zeigen. Durch kaustische Alkalien werden beide in chloranilsaure Salze dieser Basen unter Entwickelung von Ammoniak verwandelt.

Chloranilammon und Chloranilam bringen in salpetersaurem Silberoxid rothbraune voluminöse Niederschläge hervor, die sich in warmem Wasser, Ammoniak und Essigsäure vollständig lösen; nach der Fällung bleibt die Flüssigkeit violett gefärbt. Der Silberoxidgehalt dieser Verbindung wechselt zwischen 36,7 und 47 p. c., der erstere entspricht einer Verbindung, welche 1 Atom Silberoxid und die Elemente von 2 Atomen Chloranilsäure enthält.

Mit mäfsig concentrirten Mineralsäuren zum Sieden erhitzt, werden Chloranilammon und Chloranilam in Chloranilsäure und in Ammoniak zersetzt.

## *Gechlortes Chlorindopten.*

Werden die Produkte der Einwirkung des Chlors auf eine Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin, nachdem das Chloranil davon getrennt worden, der Destillation unterworfen, so bleibt ein brauner harzähnlicher Rückstand, aus dem sich durch fortgesetzte Einwirkung der Wärme ein flüchtiges halbflüssiges ölartiges Produkt entwickelt, was häufig von weifsen langen Nadeln begleitet ist, die sich in dem Retortenhalse sublimiren. Wird das ganze Destillat mit Kalilauge einer neuen Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich eine feste Substanz, der Rückstand löst sich auf und diese Auflösung giebt beim Erkalten prismatische Kristalle mit rhombischer Basis, die man durch neue Kristallisation aus verdünnter Kalilauge, in der sie in der Kälte schwerlöslich sind, rein erhält. Wird die wässerige Auflösung derselben mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, welcher eine neue Säure darstellt, die gechlorte Chlorindoptensäure, die sich mit den Dämpfen von siedendem Wasser verflüchtigt und in Nadeln sublimirt; sie ist in ihren Eigenschaften einem andern Körper ähnlich, den *Erdmann* durch directe Behandlung des Indigs mit Chlor bei der Destillation der erhaltenen Produkte erhielt. Gechlortes chlorindoptensaures Kali giebt mit Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag, der bei 110° getrocknet 20,08 bis 20,12 Kohlenstoff, 0,16 Wasserstoff, 34,12 — 33,34 Silberoxid und 46,64 — 46,98 Chlor in 100 Th. enthielt. Nach der Formel $C_{12} Cl_{10} AgO$, welche *Erdmann* diesem Silbersalze beilegt, sollte man 20,02 Kohlenstoff, 48,30 Chlor und 31,68 Silberoxid erhalten, eine Abweichung, die er durch eine Einmengung von chlorindoptensaurem Silberoxid erklärt. Vielleicht wäre dieser Körper, so wie das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure, am einfachsten durch Destillation von Schwefelsäure, Kochsalz, Chlorisatin oder Bichlorisatin mit oder ohne Zusatz von Braunstein zu erhalten.

## *Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigo.*

Trockner Indigo erleidet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° durch trocknes Chlorgas eine Veränderung. Mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau wird hingegen bei Einleiten von Chlorgas vollkommen zersetzt; bei niedriger Temperatur verwandelt sich das Indigblau in einen rostgelben oder orangefarbenen Brei, der bei Erwärmung harzähnlich zusammenbackt. Bei dieser Zersetzung wird das Wasser durch Salzsäure stark sauer und nimmt eine rothgelbe Farbe und einen Geruch nach Ameisensäure an; gasförmige Produkte bemerkt man dabei nicht. Wird Flüssigkeit und Niederschlag zusammen der Destillation unterworfen, so geht ein flüchtiges Produkt über, was sich im Hals der Retorte und der Vorlage in weifsen Schuppen oder Nadeln anlegt; diefs ist ein Gemenge von zwei Körpern, dem Chlorindatmit und Chlorindoptensäure. Wird, nachdem dieses Produkt abnimmt, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Menge an Kristallen von einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin. Zuletzt bleibt nach dem Auskochen ein brauner harzartiger Körper zurück, welcher, in Aetzkali gelöst, durch Essigsäure daraus in reinerem Zustande wieder fällbar ist. Aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher Chlorisatin

und Bichlorisatin kristallisirt sind, erhält man bei weiterem Verdampfen Kristalle von Salmiak.

Chlorindoptensäure, Chlorindatmit, Chlorisatin, Bichlorisatin, das erwähnte Harz und Salmiak sind die einzigen Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigblau.

## *Chlorindatmit.*

Behandelt man das erwähnte, durch Destillation erhaltene Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure mit kohlensaurem Kali, so geht beim Erwärmen unter Kohlensäureentwickelung Chlorindatmit mit den Wasserdämpfen über. Es ist weifs, schmelzbar zu einem farblosen Oele, mit siedenden Wasserdämpfen leicht flüchtig, von Fenchel- oder Körbel- (Scandix Cerefolium L.) Geruch. *Erdmann* fand es in 100 Theilen aus 36,89 Kohlenstoff, 2,23 Wasserstoff, 53,58 Chlor und 7,8 Sauerstoff zusammengesetzt.

## *Chlorindoptensäure.*

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Retorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt nach dem Concentriren und Erkalten zu einem Brei von feinen Kristallnadeln, welche durch neue Kristallisationen aus Weingeist rein erhalten werden. Dieses Kalisalz ist *chlorindoptensaures Kali*, aus dem man durch Zersetzung mit einer Säure *Chlorindoptensäure* in Gestalt von weifsen Flocken erhält, welche einen widrigen Geruch besitzen. Die Zusammensetzung dieser Säure wird durch die Formel $C_{12} H_6 Cl_6 O$ oder $C_{12} H_4 Cl_6 + H_2O$ ausgedrückt. Das Kalisalz bringt in Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag hervor, seine Formel ist $C_{12} H_4 Cl_6$, AgO. (*Erdmann.*)

Chlorindoptensäure und Chlorindatmit erhält man bei ihrer Darstellung gemengt mit einander. Dieses Gemenge, welches *Erdmann* mit *Chlorindopten* bezeichnet, führte bei der Analyse als einfachsten Ausdruck zur Formel $C_8 H_4 Cl_4 O$; als wahrscheinlichste Zusammensetzung mufs aber die Formel $C_{24} H_{12} Cl_{12} O_2$ betrachtet werden (oder vielleicht $C_{24} H_{14} Cl_{12} O_3$), wonach das Chlorindopten gleiche Atomgewichte Chlorindoptensäure und Chlorindatmit enthält.

Die Einwirkung des Chlors auf Indigblau ist, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, dem Verhalten der Chromsäure ähnlich, mit dem Unterschied jedoch, dafs sich anstatt *Isatin*, *Chlorisatin* und *Bichlorisatin* bildet. Ob das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure direct aus dem Indigo, oder durch die Einwirkung der Salzsäure auf Chlorisatin und Bichlorisatin entstanden sind, ist nicht ermittelt.

Die Formeln der aus dem Indigo durch die Einwirkung des Sauerstoffs, Chlors und Broms entstehenden Produkte sind folgende:

| | |
|---|---|
| Isatin | $C_{16} N_2 H_{10} O_4$ (*Laurent, Erdmann*) |
| Isatinsäure | $C_{16} N_2 H_{12} O_5 + H_2O$ |
| Chlorisatin | $C_{16} N_2 H_8 Cl_2 O_4$ (*Laurent, Erdmann*) |
| Chlorisatinsäure | $C_{16} N_2 H_{10} Cl_2 O_5 + H_2O$ |
| Bichlorisatin | $C_{16} N_2 H_6 Cl_4 O_4$ (*Laurent, Erdmann*) |
| Bichlorisatinsäure | $C_{16} N_2 H_8 Cl_4 O_5 + H_2O$ |
| Bromisatin | $C_{16} N_2 H_8 Br_2 O_4$ |
| Bromisatinsäure | $C_{16} N_2 H_{10} Br_2 O_5 + H_2O$ |
| Bibromisatin | $C_{16} N_2 H_6 Br_4 O_4$ |
| Isatyd | $C_{16} N_2 H_{12} O_5$ |
| Chlorisatyd | $C_{16} N_2 H_{10} O_4 Cl_2$ |
| Bichlorisatyd | $C_{16} N_2 H_8 O_4 Cl_4$ |
| Bichlorisatydsäure | $C_{16} N_2 H_{10} O_5 Cl_4$ |
| Chlorindin | $C_{16} N_2 H_{10} O_2 Cl_2$ |
| Chlorindopten | $C_8 H_4 O Cl_4$ |
| Chlorindoptensäure | $C_{12} H_6 O Cl_6$ |
| Chlorindatmit | $C_{12} H_8 O_2 Cl_6$ |

| | |
|---|---|
| Chloranil | $C_6\ O_2\ Cl_4$ |
| Chloranilsäure | $C_6\ O_5\ Cl_2$ |
| Chloranilammon | $C_{12}\ O_6\ Cl_4 + N_4\ H_{12}$ |
| Chloranilam | $C_{12}\ O_6\ Cl_4 + N_2\ H_6$ |
| Gechlortes Chlorindopten | $C_{12}\ Cl_{10}$ |

## *Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Salpetersäure.*

### *Anilsäure.*

Syn. *Indigsäure.*

Wenn man in ein kochendes Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure mit 10—15 Wasser, feingepulvertes Indigblau trägt, so lange noch Gasentwickelung erfolgt, so bilden sich unter andern drei Produkte; es entsteht Anilsäure, die sich in der heifsen Flüssigkeit löst, eine rothbraune ölartige saure Substanz, welche der Indigsäure in Auflösung folgt, und eine braune harzartige oder erdige Materie, letztere in um so geringerer Menge, je reiner der Indigo war. Beim Erkalten setzt die Auflösung Indigsäure ab, die man durch neue Kristallisationen und dadurch reinigt, dafs man ihrer wässerigen heifsen Auflösung essigsaures Bleioxid oder Bleiessig so lange zusetzt, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag anfängt eine reine hellgelbe Farbe anzunehmen. Anilsaures Bleioxid bleibt in diesem Fall gelöst, was man nach dem Filtriren und Abdampfen kristallisirt erhält. Durch Kohle entfärbt und durch Schwefelsäure zersetzt liefert es reine Anilsäure.

Die Anilsäure stellt, aus Wasser kristallisirt, einen Brei von voluminösen, schwach gelblichen, oder weifsen feinen Nadeln dar, welcher getrocknet stark zusammenschrumpft; die Säure schmilzt leicht und erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die aus sechsseitigen Tafeln besteht; sie sublimirt bei gelinder Wärme in weifsen Nadeln ohne Rückstand, besitzt einen herben, schwach sauren Geschmack und röthet Lackmus. Schnell und rasch erhitzt wird sie zerlegt unter Entwickelung von (3 Vol.) Kohlensäure und (1 Vol.) Stickgas, es bleibt ein kohliger Rückstand. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und Picrinsalpetersäure verwandelt. Mit Zink und Wasser in Berührung erhält man eine rothe Auflösung, aus der sich blutrothe Flocken absetzen. Chlor, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf die Anilsäure.

Die Anilsäure löst sich in 1000 kaltem, reichlich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol.

Nach der Analyse von *Dumas* ist die Formel der Anilsäure $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9 + H_2O$; in den Salzen dieser Säure ist das Hydratwasser derselben ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid. Das Ammoniaksalz ist leicht kristallisirbar, seine Formel ist $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9 + N_2\ H_8\ O$; das lösliche kristallisirbare Silbersalz ist $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9 + AgO$.

Mit Bleioxid bildet diese Säure ein lösliches neutrales, und zwei unlösliche basische Salze, $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9 + 2PbO$ und $2C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9 + 3PbO$.

### *Picrinsalpetersäure.*

Syn. *Picrinsäure, Kohlenstickstoffsäure, Welter's Bitter.*

Entsteht aus der Anilsäure, sowie direct aus dem Indigblau, aus dem *Salicin, Coumarin,* Seide und andern Stoffen durch Behandlung mit starker Salpetersäure.

Zu ihrer Darstellung aus Indigo trägt man gröblich gepulverten ostindischen Indigo in kleinen Portionen in 10—12 Th. kochender Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht (Zusatz von grofsen Portionen veranlafst Entzündung mit Flamme und Explosion), wo sich der Indig mit rothbrauner Farbe löst, man setzt Salpetersäure hinzu, kocht bis zum Verschwinden aller Dämpfe von salpetriger Säure und läfst erkalten, wo unreine Picrinsalpe-

tersäure kristallisirt. Durch Auflösung derselben in Kali und Fällung mit Salpetersäure wird sie gereinigt.

*Salicin* mit concentrirter Salpetersäure behandelt giebt (nach *Döbereiner* und *Piria*) eine Kristallisation von reiner Picrinsalpetersäure.

Die Picrinsalpetersäure stellt aus Wasser kristallisirt hellgelbe Blätter dar von geringem Glanz, aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt sie in harten octaedrischen glänzenden Kristallen, welche beim Waschen mit Wasser matt werden und ihren Glanz verlieren. Die Kristalle lösen sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heifsem, mit gelber Farbe; Zusatz von Salpetersäure vermindert die Löslichkeit; sie lösen sich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen besitzen einen sehr bittern, sauren Geschmack.

In gelinder Wärme schmilzt und sublimirt die Picrinsalpetersäure ohne Rückstand, schnell und rasch erhitzt wird sie unter Verpuffung zerstört. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Wärme und wird durch Zusatz von Wasser wieder ohne Veränderung gefällt. Setzt man der Auflösung in Schwefelsäurehydrat gepulverten Braunstein zu, so entwickeln sich reichliche salpetrigsaure Dämpfe.

Nach der Untersuchung von *Dumas* und *Marchand* ist die kristallisirte Säure nach der Formel $C_{12}\ N_6\ H_4\ O_{13} + H_2O$ zusammengesetzt; in ihren neutralen Salzen ist das Hydratwasser ersetzt durch ein Aeq. Metalloxid.

*Picrinsalpetersaure Salze.* Alle Salze der Picrinsalpetersäure verpuffen beim Erhitzen, die Salze mit alkalischer Basis bei langsam steigender Hitze mit Explosion und starker Lichtentwickelung. Die löslichen Salze dieser Säure mit einem Ueberschufs von Aetzkalilauge gekocht, oder bei Gegenwart von einem Alkali mit Schwefelwasserstoff gesättigt, verlieren ihre gelbe Farbe und werden braun; lösliche Schwefelmetalle damit erwärmt zerstören die Säure unter Ammoniakentwickelung; dasselbe geschieht, wenn ihre alkalischen Auflösungen mit Kalk und Eisenvitriol in Berührung gelassen werden, man erhält in letzterem Fall eine blutrothe Flüssigkeit, welche Kalk an eine neue Säure gebunden enthält; sie giebt mit Bleisalzen einen braunen, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag, aus dem sich durch Schwefelwasserstoff die Säure darstellen läfst. Sie ist in Wasser schwerlöslich, leichter in Alkohol und giebt mit Alkalien bitterschmeckende blutrothe Auflösungen.

Alle löslichen Salze der Picrinsalpetersäure schmecken bitter; die concentrirten Lösungen der alkalischen Salze geben, mit Salpetersäure versetzt, Kristalle von Picrinsalpetersäure; das Kalisalz ist zur Heilung des Wechselfiebers mit Erfolg angewendet worden (*Braconnot*).

Das *picrinsalpetersaure Ammoniumoxid* ist in schönen gelben sechsseitigen Prismen, die im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben spielen, kristallisirbar, leichtlöslich. Seine Formel ist $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13} + N_2\ H_8\ O$. (*Dumas, Marchand.*)

*Picrinsalpetersaures Kali.* $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13} + KO$ (*Dumas, Marchand*). Gelbe glänzende, mit Regenbogenfarben spielende, lange Prismen, löslich in 260 Th. kaltem, in 14 Th. heifsem Wasser.

Das *Natronsalz* ist leicht löslich. Mit *Baryt* und *Strontian* bildet die Picrinsalpetersäure neutrale lösliche und basische unlösliche Salze. Das Baryt- und Strontiansalz enthalten 5 At. Kristallwasser, wovon 4 At. bei 100° entweichen. Die basischen Salze enthalten auf 1 At. wasserfreie Säure 2 At. Baryt oder Strontian.

Das *Silbersalz* ist nach der Formel $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13} + AgO$ (*Dumas*) zusammengesetzt, es ist in Wasser löslich, kristallisirbar. *Bleisalze, Kupfersalze, Quecksilberoxidulsalze* geben mit löslichen picrinsalpetersauren Alkalien kristallinische unlösliche Niederschläge.

## *Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Alkalien.*

Wenn man feingepulvertes Indigblau in concentrirte siedende Aetzkalilauge (von 1,45 spec. Gewicht) trägt, so wird es, ohne Ammoniak-

entwickelung, leicht und schnell mit tief gelbrothbrauner Farbe gelöst; in der weiter abgedampften Lauge bemerkt man die Bildung von glänzenden gelbrothbraunen Kristallen; die Lauge erstarrt, bei diesem Zeitpunkt erkaltet, zu einer festen kristallinischen Masse, die sich in Wasser mit brandgelber, in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe löst.

Die verdünnte wässerige Auflösung verhält sich gegen die Luft wie eine Indigküpe (siehe Anhang), sie überzieht sich mit einer dunkelblauschillernden Haut von Indigblau, was sich zum Theil in kristallinischem Zustande absetzt. Neutralisirt man den gröfsten Theil des Kali's mit einer Mineralsäure, so lange noch ein blaugrüner Niederschlag entsteht, filtrirt die goldgelbe Flüssigkeit davon ab und übersättigt sie nun mit Essigsäure, so erhält man einen voluminösen flockigen Niederschlag von kermesbrauner Farbe. Dieser Körper ist eine neue Säure (?), welche *Fritzsche*, ihr Entdecker, *Chrysanilsäure* nennt.

Die weingeistige dunkelgrüne Lösung des durch Kali zersetzten Indigblau's setzt an der Luft ebenfalls Indigblau ab; sie giebt mit Säuren ebenfalls einen Niederschlag von Chrysanilsäure; wenn sie aber längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist, so entsteht durch Sauerstoffaufnahme eine neue Säure, die *Anthranilsäure*.

## *Chrysanilsäure.*

Zur Darstellung dieser Substanz wird die concentrirte Auflösung des Indigblau's in Kalilauge mit Wasser verdünnt und mit einer Säure schwach übersättigt, der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, als feuchter Brei in eine Flasche gegeben, und mit seinem gleichen Volum Aether geschüttelt, wo sich eine goldgelbe Lösung bildet, die man mit einem Heber abnimmt und an der Luft verdampfen läfst. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag in siedendes Wasser tragen, wo er augenblicklich zu einer schwarzrothen harzähnlichen Masse zusammenschmilzt, welche, in Aether gelöst, nach dem Verdampfen diese Substanz in reinerem Zustande hinterläfst.

Die Chrysanilsäure erhält man durch Trocknen des mit Säuren gefällten Niederschlags in Gestalt einer kermesbraunen amorphen Masse, aus Aether von brandgelber Farbe; sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; bei Ueberschufs von Kali werden diese Auflösungen nach *Fritzsche* grünlich und setzen auf ihrer Oberfläche eine hellgrüne Haut ab, die unter dem Microscope Spuren von kristallinischer Structur zeigt, sie löst sich in Aether. Mit verdünnten Mineralsäuren im Sieden erhalten färbt sich die Flüssigkeit blauroth, sie wird immer dunkler und nach dem Erkalten setzt sie blauschwarze kristallinische Nadeln ab, während Anthranilsäure in Auflösung bleibt.

Die Chrysanilsäure ist, den Analysen nach, die *Fritzsche* davon gemacht hat, ein gemengter Körper (in sechs Analysen wich der Kohlenstoff von 66,08 bis 69,06 p. c. ab), in seinen Eigenschaften den Harzen ähnlich, ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, mit Alkalien keine neutralen Verbindungen bildend. Nach der Analyse einer Bleiverbindung (erhalten durch Präcipitation einer alkalischen Lösung der Chrysanilsäure mit einem Bleisalz) enthielt sie auf 1 At. Bleioxid 28 At. Kohlenstoff, eine Zinkoxidverbindung auf 1 At. Zinkoxid 42 At. Kohlenstoff, eine andere Zinkoxidverbindung nur 14 Atome.

Der blauschwarze Körper, der durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Chrysanilsäure entsteht, gab in der Analyse 66,85 bis 73,89 Kohlenstoff; sie scheint beim Trocknen durch die Luft eine Veränderung zu erleiden, indem sie feucht (ungetrocknet) in Alkohol mit purpurrother, ins Blaue schillernder Farbe, nach dem Trocknen mit rothbrauner Farbe löslich ist; in letzterm Fall bleibt ein Rückstand. Die feuchte Substanz zersetzt sich unter Ausscheidung von Indigblau, was bei der getrockneten viel langsamer vor sich geht. Die Schlüsse auf ihre Entstehung und Bildung aus Chrysanilsäure, zu denen *Fritzsche* gelangt, da sie sich auf die

Analyse der getrockneten Materie beziehen, haben hiernach keine Grundlage. Nach seiner Vermuthung ist die Chrysanilsäure nach der Formel $C_{28}\,H_{22}\,N_4\,O_6$ zusammengesetzt, sie würde durch die Einwirkung der Säuren zerfallen in Anthranilsäure und die blauschwarze Substanz, die nach der Formel $C_{14}\,H_{10}\,N_2\,O_3$ zusammengesetzt seyn müfste (berechneter Kohlenstoffgehalt 66,48 p. c.).

## *Anthranilsäure.*

Zur Darstellung dieser Säure wird Aetzkalilauge (von 1,35 spec. Gew.) mit Indigblau im Sieden erhalten, mit Wasser zuweilen verdünnt und wieder eingekocht, wodurch der Indigo nach und nach völlig in die Auflösung eingeht. Noch ehe aller Indigo verschwunden ist, setzt man der concentrirten siedenden Lauge feingepulverten Braunstein in kleinen Portionen zu, bis ein Theil derselben mit Wasser verdünnt, an der Luft stehend, kein Indigblau mehr absetzt. Bei diesem Zeitpunkte giebt die Flüssigkeit, wenn sie mit einer Säure übersättigt wird, nur einen schwachen Niederschlag von graubrauner Farbe; sie enthält nun anthranilsaures Kali, gemengt mit einer grofsen Menge Aetzkali. Man verdünnt nun das Ganze mit heifsem Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, sondert den Niederschlag durch ein Filter ab, setzt seinem sauren Filtrate bis zur Neutralisation Kali zu und dampft es zur Trockne ab. Der Rückstand enthält schwefelsaures und anthranilsaures Kali, sowie eine braune färbende Substanz. Durch Behandlung mit warmem Weingeist geht anthranilsaures Kali und der braune Körper in Auflösung, während das schwefelsaure Kali zurückbleibt. Die weingeistige Lösung wird zur Entfernung des Weingeistes verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt, wo harte orangegelbe Kristalle von unreiner Anthranilsäure auskristallisiren. Zur weiteren Reinigung verwandelt man sie in Kalksalz, löst dieses in heifsem Wasser auf, und versetzt die heifse Lösung mit Essigsäure. Beim Erkalten kristallisirt *Anthranilsäurehydrat* in halbzolllangen gelblichen, regelmäfsigen, durch zwei Flächen zugeschärften durchsichtigen Blättern von starkem Glanz. Eine gesättigte Auflösung des Kalksalzes giebt, mit Essigsäure versetzt, feine weifse dünne vier- und sechsseitige Nadeln.

In gelinder Wärme schmilzt die Anthranilsäure und sublimirt in schönen regelmäfsigen glänzenden, der Benzoesäure äufserst ähnlichen Blättern. Mit grobzerstofsenem Glase gemengt einer raschen Destillation unterworfen, zersetzt sich die Anthranilsäure in Kohlensäure und in eine sauerstofffreie ölartige Substanz, in *Anilin*, was alle Eigenschaften einer organischen Basis besitzt (siehe organ. Basen, *Anilin*). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether; die Auflösungen besitzen den Geschmack der Benzoesäure und reagiren sauer.

Nach den Analysen von ***Fritzsche***, welche durch *J. L.* bestätigt sind, ist die kristallisirte Säure nach der Formel $C_{14}\,H_{12}\,N_2\,O_3 + H_2O$ zusammengesetzt; in dem Silbersalz ist das Hydratwasser ersetzt durch 1 Aeq. Silberoxid.

*Anthranilsaure Salze.* Die im Eingang erwähnte unreine Anthranilsäure giebt, mit Kalkmilch gekocht, eine klare schwachgelbliche Auflösung, die, mit etwas Thierkohle entfärbt, nach dem Erkalten anthranilsauren Kalk in vollkommen farblosen klaren rhomboedrischen Kristallen absetzt, der sich in kaltem Wasser schwierig, leicht in heifsem Wasser löst. Eine Auflösung von diesem Kalksalz giebt, in verdünntem Zustande kochendheifs mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, einen Niederschlag in kristallinischen glänzendweifsen Blättern oder Blättchen, die sich in mehr Wasser lösen und unverändert wieder kristallisiren. Seine Formel ist $C_{14}\,H_{12}\,N_2\,O_3 + AgO$.

---

Wenn man die Zusammensetzung des Indigblau's mit der der wasserfreien Anthranilsäure vergleicht, so ergiebt sich, dafs von dem Indigo bei ihrer Bildung sich 2 At. Kohlenstoff trennen, während 1 Aeq. Wasser zu seinen Elementen tritt. Was aus dem ausgetretenen Kohlenstoff wird, ist nicht ermittelt.

## Anhang zu Indigblau.

### *Gemeiner Indigo.*

*Synonyme:* Color indicus, Pigmentum indicum.

Der Indig ist schon sehr lange bekannt. Die Griechen und Römer und ältesten Bewohner Hindostans kannten ihn schon. Doch ist derselbe erst seit dem 16ten Jahrhundert in Europa vorzüglich gebräuchlich. *Planner, Chevreul* u. a., und in neuerer Zeit *Runge, W. Crum, J. L., Berzelius* und *Dumas* untersuchten ihn genauer; *J. L.* und *Berzelius* schieden 1827 zuerst den ungefärbten Indig rein ab. — Es liefern den Indig mehrere Pflanzen; dahin gehört die Gattung Indigofera, als Indigofera tinctoria, Anil, argentea etc., Wrightia (Nerium) tinctoria, der Waid (Isatis tinctoria), Pergularia tinctoria, Gymnema tingens, Polygonum tinctorium, Tephrosia (Galega) tinctoria, Amorpha fruticosa u. s. w. Noch viele Pflanzen verdienen auf Indiggehalt untersucht zu werden. (Ueber eine neue Art Indig aus der Pflanze *Pajanguit* oder *Aranguit* vergl. Magaz. f. Pharmac. Bd. 34. S. 21.)

**§. 207.** In den Indigpflanzen ist der Indigo als weifser Indigo (desoxidirter Indigo) enthalten, und er kann in diesem Zustande aus den Blättern derselben durch Alkohol und Aether, sowie durch kaltes und siedendes Wasser ausgezogen werden; es ist höchst wahrscheinlich, dafs er im Safte an eine Basis (ein fixes Alkali oder Ammoniak) gebunden ist, der er seine Löslichkeit in Wasser verdankt. Der Indigo verhält sich in dieser Beziehung wie die meisten stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen, die sich unter Sauerstoffaufnahme an der Luft dunkel färben und damit ihre Löslichkeit verlieren.

In Nordamerika werden die Blätter der getrockneten Indigpflanzen mit lauwarmem, die Blätter von Nerium mit siedendem Wasser zwei Stunden lang übergossen, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, und dieser Auszug der Luft preisgegeben, wo sich in kurzer Zeit der aufgelöste weifse Indigo als blauer Indigo absetzt. Die frisch getrockneten Blätter dürfen nicht gefleckt erscheinen und müssen zwischen den Fingern leicht zerreiblich seyn. Die schöne grüne Farbe der Blätter geht nach und nach (in 4 Wochen) in Bleigrau über; sie geben, bevor diese Farbenveränderung stattgefunden hat, an Wasser kein Pigment ab; die Ausziehbarkeit nimmt über diesen Zeitpunkt wieder ab. Das Trocknen der Blätter hat den Vortheil, dafs man nicht alle reifen Blätter auf einmal zu verarbeiten nöthig hat und die Gährung damit durch eine kurze und einfachere Behandlung ersetzt wird.

In Ost- und Westindien werden die frischen oder halb-abgetrockneten blühenden Indigpflanzen in steinernen oder hölzernen Trögen mit Wasser übergossen und mit Gewichten beschwert, wo nach einigen Stunden eine Fäulnifs eintritt, in Folge welcher aller Indigo unter Ammoniak- und starker Kohlensäureentwickelung in den Zustand von löslichem Indigo übergeht; sobald auf der Oberfläche blau- oder kupferschillernde Häute entstehen, läfst man das Wasser in den Schlagbottig ab und schlägt es (zuweilen mit Zusatz von Kalkwasser) so lange, bis die Flüssigkeit eine grünlichblaue Farbe annimmt, und Indigo als körniges Pulver sich absetzt. Nach seiner völligen Abscheidung wird er gewaschen und getrocknet. In Ostindien und Europa verfährt man mit den Blättern der Wrightia tinctoria und Isatis tinctoria auf eine ähnliche Weise; der letztere wird, um ihm die Qualitäten des indischen zu geben, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

**§. 208.** Der im Handel vorkommende Indig stellt ein dunkelblaues Pulver, oder eine leichte, dunkelblaue, lose zusammenhängende Masse dar (bald sinkt sie in Wasser zu Boden, bald schwimmt sie auf Wasser). Mit dem Nagel u. s. w. gerieben, nimmt sie einen Kupferglanz an. Ist geschmack- und geruchlos; unlöslich in Wasser, (fast) unlöslich in Weingeist, Aether, wässerigen Säuren und Alkalien (s. u.). So wie der Indig im Handel vorkommt, ist er niemals rein, sondern enthält mehr oder weniger fremde Beimischungen. Man reinigt ihn, indem er mit Weingeist, Salzsäure und Wasser behandelt wird, bis ihm diese nichts mehr entziehen, oder nach *Berzelius* durch Behandeln desselben mit wässerigen Säuren, Wasser, concentrirtem wässerigen Kali und kochendem Weingeist. Der gewöhnliche Indig enthält nach *demselben* folgende Stoffe: 1) *Indigpflanzenleim;* diesen erhält man, indem man den Indig erst mit verdünnter (Schwefel-) Säure, dann mit kochendem Wasser behandelt, die heifs filtrirte wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk sättigt, das Filtrat verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und wieder verdampft. Eine dem Gliadin und Osmazom sehr ähnliche, aber nicht klebrige und ziemlich leicht in Wasser lösliche Masse. — 2) *Indigbraun,* wird aus dem mit Säuren und Wasser ausgezogenen Indig erhalten durch gelindes Erhitzen desselben mit concentrirter Kalilösung, Filtriren der aufgequollenen Masse ohne auszuwaschen, Versetzen des dunkelbraunen Filtrats mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, Zerlegen des mit Wasser gewaschenen gallertartigen Niederschlags mit kohlensaurem Baryt, wo ein Theil in Wasser löslich, ein Theil mit Baryt verbunden ungelöst bleibt, und Verdampfen der Lösung. Das Indigbraun bleibt als ein dunkelbrauner glänzender Firnifs zurück. Es verbindet sich mit Säuren zu meistens schwerlöslichen Mischungen. Reine Alkalien lösen es leicht auf, die Auflösungen sind ganz dunkelbraun, reagiren, völlig gesättigt, nicht alkalisch; zur Trockne verdampft zeigen sie zum Theil kristallinische Textur. Dieses Indigbraun hat demnach mit Humussäure oder Quellsatzsäure Aehnlichkeit. — 3) *Indigroth* erhält man durch Ausziehen des mit verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien behandelten Indigs mit Alkohol in der Hitze, so lange sich dieser färbt. Beim Abdestilliren des Weingeistes fällt Indigroth nieder; verdampft man das Filtrat, löst es in

Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit Essigsäure, so schlägt sich der Rest nieder. Ein schwarzbraunrothes Pulver oder schwarzbrauner glänzender Firnifs, unlöslich in Wasser, verdünnten wässerigen Säuren und Alkalien, schwerlöslich in Weingeist, leichter in Aether; die Lösungen sind intensiv dunkelroth. Vitriolöl löst es mit gelber Farbe. Beim Erhitzen im luftleeren Raume sublimiren anfangs farblose glänzende Nadeln, *desoxidirtes Indigroth*, welches durch Salpetersäure wieder in gefärbtes Indigroth verwandelt wird. — Nach Entfernung dieser drei Substanzen bleibt 4) *Indigblau* zurück, welches zur völligen Reinigung mit Kalk oder Kali und Eisenvitriol behandelt, ferner mit Säuren als Indigweifs gefällt wird, welches man im feuchten Zustande der Luft darbietet, bis es vollkommen blau ist.

Bei der trocknen Destillation liefert der Indigo, neben sublimirtem Indig, kohlensaures und blausaures Ammoniak, sehr stinkendes brenzliches Oel und Harz, ein braunes Extract, eine in Weingeist unlösliche schwarze Substanz und Kristallin (siehe Anilin); *Unverdorben*. Es bleibt eine glänzende poröse Kohle, er verpufft mit Salpeter oder chlorsaurem Kali mit prächtigem, aus Weifs, Purpurroth und Violett gemengtem Feuer, Schwefelzusatz färbt die Flamme grün.

## *Indig-Küpen.*

Unter Indigküpen versteht man Auflösungen von reducirtem Indigo in alkalischen Flüssigkeiten, welche von den Färbern zum Behufe des Blaufärbens aus käuflichem Indigo dargestellt werden. Man unterscheidet *kalte* und *warme* Küpen.

*Warme Küpe.*

a) *Waidküpe, Waidindig-Küpe (cuve de pastel, pastel vat).* Vor der Bekanntwerdung des Indigo's wurden namentlich in Flandern und England die wollenen Tücher vermittelst Waid blau gefärbt. Der Waid enthält im frischen Zustande $\frac{1}{4}$ p. c. Indigo, getrocknet etwas weniger als zwei Procent. Die gegohrnen oder blos getrockneten Blätter wurden mit heifsem Wasser (60—70°) unter Zusatz von Kalk, Pottasche, Kleie und Krapp sich selbst überlassen, wo durch eine bald eintretende Gährung der darin enthaltene Indigo löslich wird. Bei der Einführung des Indigo's behielt man die Waidküpe bei, er wurde angewendet, um sie zu verstärken.

4 Th. aufs feinste gemahlener Indigo, 50 Th. Waid, 2 Th. Krapp und 2 Th. Pottasche werden in einem eisernen Kessel mit 2000 Th. Wasser einige Stunden bei einer Temperatur von 90° erhalten, sodann $1\frac{1}{3}$ frischgelöschter Kalk in kleinen Portionen und nach grofsen Zwischenräumen zugesetzt und sich selbst überlassen, wo durch eine in dem Waid vorgehende Veränderung eine Art von Fäulnifs eintritt. In Folge dieser Fäulnifs wird dem blauen Indigo Sauerstoff entzogen, der an die organischen Materien tritt; es entstehen hierbei Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure, die das Alkali neutralisiren. Der Zusatz von Kalk hat den Zweck, das doppelt kohlensaure Kali in Kalihydrat zurückzuführen, wodurch der reducirte Indigo in Auflösung erhalten wird; er dient ferner dazu, um das aufgelöste Indigbraun, was in die Pottaschenlösung aus dem Indigo übergeht, auszufällen; bei Abwesenheit von allem Kalk fallen die gefärbten Tücher schmutzig blau aus. Durch überschüssigen Kalk wird ein Theil oder aller Indigo als eine basische gelbe unlösliche Verbindung niedergeschlagen.

Als Zeichen der eingetretenen Gährung beobachtet man das Emporsteigen von Gasblasen, mit denen sich die Oberfläche der Flüssigkeit schaumartig bedeckt; der Schaum hat eine blaue Kupferfarbe (Blume, *fleur de cuve*); es entwickelt sich hierbei kohlensaures Ammoniak, was, durch den Kalk zu Aetzammoniak zurückgeführt, mit dazu beiträgt, um den reducirten Indigo gelöst zu erhalten.

Die Küpenflüssigkeit besitzt eine dunkel weingelbe Farbe, sie wird an der Luft grün, zuletzt unter Präcipitation des Indigo's blau. Die zu färbende Wolle oder das Tuch wird eine Zeitlang in derselben eingetaucht erhalten, in der Luft getrocknet, zum zweitenmal ausgefärbt, bis es die gewünschte dunkle Farbennuance an der Luft nach dem Trockenwerden und Auswaschen in einer schwachen Lauge behält. Der Indigo schlägt sich auf die Oberfläche der Wollenfasern nieder, ohne sich chemisch damit zu verbinden; durch anhaltendes Klopfen im trocknen Zustande wird das Tuch oder die Wolle wieder weifs, indem die Farbe staubartig abfliegt. Die Küpenflüssigkeit behält ihr Vermögen, den Indigo zu reduciren, unverändert fort, so lange noch eine der Oxidation fähige organische Substanz vorhanden ist. Wenn durch Zusatz von Kleien, Krapp, die organische Substanz und von frischem Indigo der hinweggenommene in der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird, so läfst sich die einmal angesetzte Küpe 5 — 6 Monate zum Färben benutzen.

Bei zuviel Kalk nimmt der Indigogehalt, das Färbungsvermögen der Flüssigkeit, ab, es entsteht durch Bildung einer Haut von kohlensaurem Kalk eine mattblaue Blume, Zusatz von kohlensaurem Ammoniak hebt diese schädliche Wirkung auf. Wenn die Fäulnifs des Waids im Anfang, begünstigt durch eine zu hohe Temperatur, zu rasch vor sich geht, so wird der zugesetzte Indigo nicht oder nur theilweise reducirt; durch Zusatz von Honig oder Traubenzucker, Kalk und Pottasche wird diesem Uebelstande abgeholfen. Anstatt des Waids läfst sich überhaupt mit Vortheil der Stärkezucker, minder wohlfeil Honig, anwenden; die Auflösung des Indigo's in einer Mischung von Kalk, Pottasche und Stärkezucker geht bei gelinder Wärme in sehr kurzer Zeit von statten. Diese Küpe hat den Vortheil eines sehr geringen Bodensatzes, aus dem sich jederzeit durch verdünnte Salzsäure aller blaue Indigo, der ihm beigemischt ist, wieder gewinnen läfst. Ein dem Indigo gleiches Gewicht Stärkezucker, in den meisten Fällen noch weniger, reicht hin, um die Reduction zu bewirken. Bei der sogenannten Pottaschküpe wird der Indigo durch Contact mit Krapp, Kleie und Pottasche (auf 120 Kubikfufs Wasser 12 Pfund Indigo, 86 Krapp, 86 Kleie und 48 Pfund Pottasche, von der man die Hälfte im Anfange, nach 36 Stunden ¼ und nach 72 Stunden das letzte Viertel zusetzt) reducirt. Dieser Art ähnlich ist die *Opermentküpe* (1 Th. Indigo, 2 Th. Pottasche, 175 Wasser, 1 Th. Kalk und 1 Th. Aurumpigmentum), wo die Reduction auf Kosten des sich bildenden Schwefelkaliums und der arsenigen Säure vor sich geht, so wie die *Urinküpe*.

Unter *kalter Küpe, Vitriolküpe,* versteht man eine Auflösung von weifsem Indigo in Kalkhydrat, welche man durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur von 1 Th. feingeriebenem Indig, 2 Th. kupferfreiem Eisenvitriol, 3 Th. Kalkhydrat und 150 bis 200 Th. Wasser erhält. Vortheilhaft ist es, aus dieser Küpe durch Zusatz von Aetzammoniak und anderthalb kohlensaurem Ammoniak den freien Kalk, welcher die Verbindung des Farbstoffs mit dem Zeuge hindert, hinwegzunehmen.

*Sächsisches Blau.* Mit diesem Namen bezeichnet man die durch schwefelsauren Indigo auf Zeugen erhaltene Farbennüance; in rauchender Schwefelsäure aufgelöster Indigo wurde zuerst in Sachsen von *Barth* zum Färben angewendet. Man trägt den trocknen feingepulverten Indigo in 4 — 6 Th. rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen, wobei alle Erhitzung vermieden werden mufs. Die Auflösung wird in ihr 30 — 50faches Volum Wasser gegossen, und die zu färbende Wolle in dieser Flüssigkeit erwärmt. Am schönsten wird die Farbe, wenn man sich des indigblauschwefelsauren Kali's, dessen Auflösung in Wasser man mit Schwefelsäure ansäuert, zum Färben bedient.

Um den Gehalt an reinem Farbstoff in dem käuflichen Indigo zu bestimmen, giebt es bis jetzt kein besseres Mittel, als die fortgesetzte Behandlung einer abgewogenen Menge desselben mit Wasser, Salzsäure,

Aetzkalilauge und zuletzt mit Alkohol, wo dann das Gewicht, welches bleibt, den reinen Indigogehalt ausdrückt. Alle andern Proben können kaum auf annähernde Genauigkeit Anspruch machen, sie werden deshalb, wie die *Chlorprobe*, die *Reductionsprobe*, niemals angewendet.

### *Coccusroth, Carminstoff (Carmine).*

Von *Pelletier* und *Caventou* 1818 zuerst rein dargestellt. — Macht den Farbstoff der *Cochenille* (*Coccus Cacti*) aus.

**§. 209.** Man erhält das Coccusroth, indem man die gepulverte Cochenille zuerst mit Aether digerirt, um alles Fett zu entfernen; dann den Rückstand durch Alkohol kochend erschöpft, den Weingeist vom Auszug gröfstentheils abdestillirt, und den Rest in einem offenen Gefäfse in gelindester Wärme verdunstet; den Rückstand behandelt man mit absolutem Alkohol kalt, versetzt die vom braunen Absatz befreite klare Lösung mit ihrem gleichen Volumen Aether, welcher den Farbstoff niederschlägt, indem eine gelbe Substanz gelöst bleibt. (Andere Bereitungsarten.) — Die *Eigenschaften* des Coccusroths sind: Es bildet purpurrothe, kristallinische Körner, oder eine hochrothe, syrupartige Masse; ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, aber unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Säuren rothgelb, durch Alkalien violett ohne Fällung, durch Alaunerdehydrat wird das Roth als ein schöner Lack gefällt. In der Hitze wird es zerlegt und liefert ammoniakhaltende Dämpfe. — *Bestandtheile* im Hundert: 49,33 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff, 40,45 Sauerstoff und 3,56 Stickstoff; *Pelletier.*

*Bereitung des Carmins:* Nach *Trommsdorff* (*dessen* pharmac. chem. Wörterbuch Bd. 1. S. 562). Zu 6 Pfund in einem kupfernen Kessel siedenden Wassers setzt man 2 Unzen feingepulverte Cochenille, läfst 5 bis 6 Minuten kochen und schüttet 1 Drachme reinen Alaun zu. (Nach *John* setzt man noch $1\frac{1}{2}$ Drachmen Zinnsolution und 1 Drachme Natron zu. Andere setzen sogleich etwas Kali- oder Natron-Lösung zur Cochenille und erst später Alaun.) Nach 3 Minuten seiht man die Flüssigkeit durch ein feines Sieb in etwas flache Gefäfse von Porcellan, läfst sie 3 Tage stehen, giefst die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlag ab, und trocknet diesen im Schatten. Aus der abgegossenen Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit noch ein feinerer Carmin ab. (Verschiedene andere Vorschriften zur Bereitung des Carmins finden sich im Magaz. für Pharmac. Bd. 6. S. 162. — Um eine feurige schöne Farbe zu erhalten, soll man den Carmin an hellen sonnigen Tagen bereiten.) Der *Carmin* ist eine der feinsten Lackfarben von glänzendem Hochroth. Der gröbere Rückstand kann, mit mehr Alaun gekocht und mit Kali präcipitirt, auf *Florentiner-Lack* benutzt werden. Durch Eintauchen von Leinwandlappen in die wässerige Abkochung der Cochenille erhält man die *rothen Schminkläppchen, Tournesol, Bezetta rubra.* — Dem obigen Coccusroth nahe verwandt ist

*Lackroth* von *Stocklack* (*Lacca in ramulis*), welches durch Ausziehen aus demselben mit natronhaltigem Wasser und Fällen mit Alaun erhalten wird. — Ferner das

*Chermesroth* (von *Coccus Ilicis*). — Beide verhalten sich gegen Reagentien wie obiges Carminroth.

Ueber das von *Bizio* entdeckte *Erythrogen* s. Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland Bd. 4. Heft 3.

Ueber die *braune* harzähnliche Masse im Opium, *Opiumharz*, s. *Pelletier* in den Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 175.

## *Aloe.*

Unter dem Namen *Aloe* (*soccotrina*, *hepatica*, *caballina*) kommt in dem Handel der eingedickte Saft von verschiedenen Species Aloe (*soccotrina*, *perfoliata*, *spicata*) vor, welcher als ein sehr geschätztes Arzneimittel in der Medicin häufig angewendet wird, und eine stickstoffhaltige Materie enthält, die sich von allen übrigen durch ihr Verhalten zu Salpetersäure unterscheidet.

**§. 210.** Die besseren Sorten Aloe werden durch freiwilliges Ausfliefsen des Saftes der an der Spitze abgeschnittenen Blätter in der Sonnenwärme und Eintrocknen bereitet. Das durch Auspressen der Blätter oder Auskochen erhaltene Extract wird minder geschätzt. Die vorzüglich angewendete Aloe ist die *soccotrinische* (von der Insel Sokotorah); sie kommt in grofsen braunrothen Massen vor von muschligem Bruch, welche in dünnen Splittern durchscheinend roth sind, der Bruch ist glänzend, gepulvert ist sie safrangelb, leicht zerreiblich und hat einen der Myrrhe ähnlichen Geruch. Sie besitzt einen rein bittern, lange anhaltenden Geschmack.

Die Aloe ist in Weingeist und heifsem Wasser vollständig löslich. Die heifs gesättigte wässerige Lösung setzt beim Erkalten eine braune pulvrige Substanz ab, die sich in heifsem Wasser wieder löst und ohne Veränderung wieder daraus niederfällt.

Der kalte wässerige Auszug der Aloe enthält den wirksamen Bestandtheil dieses Heilmittels; der unauflösliche Rückstand ist mäfsig bitter, und von gleicher Beschaffenheit wie der aus der heifsen Lösung sich bildende Absatz. Der letztere ist harzartig, löst sich aber vollständig in heifsem Wasser.

Der kalte wässerige Auszug ist, bei Abschlufs der Luft bereitet, hellgelb, bei Luftzutritt braun, abgedampft giebt er eine bräunliche durchscheinende Masse, von äufserst bitterm Geschmack, sie ist in Aether in sehr geringer Menge löslich, leicht in Alkohol und Wasser. Die wässerige Auflösung ist ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, sie wird durch Schwefelsäure harzartig gefällt. Als Mittel zur weiteren Reinigung von dem in kaltem Wasser unlöslichen Gemengtheil der *Aloe* wendet *Braconnot* Bleioxid an, welches er dem kochenden kaltbereiteten Auszug der Aloe soccotrina zusetzt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach *demselben* den bittern löslichen Bestandtheil in reinem Zustande. *Winckler* sättigt einen kochenden Auszug von Aloe mit Glaubersalz und läfst erkalten, filtrirt die klare Flüssigkeit von dem Absatz und den Kristallen ab und dampft sie weiter ein, wo sich reines Aloebitter an der Oberfläche der Flüssigkeit harzartig abscheidet. Durch Auflösung in Alkohol und Verdampfen erhält man ein hellgelbes Extract, was etwa 34 p. c. vom Gewicht der Aloe beträgt. Alle bis jetzt über diesen Körper angestellten Versuche sind sehr unvollkommen und verdienen wiederholt zu werden.

Der Absatz, den man gewöhnlich für Harz nimmt, löst sich leicht in Alkalien, selbst Kalkwasser; er scheint ein Produkt der Einwirkung der Luft auf den in kaltem Wasser löslichen Bestandtheil zu seyn; die alkalische Lösung wird durch Säuren gefällt.

Eine kalte wässerige Lösung der Aloe wird durch neutrales essigsaures Bleioxid braun gefällt; wenn dieses Salz keinen Niederschlag bewirkt, so entsteht durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxid eine neue Fällung von hellgelber Farbe, in der Art, dafs wenn die freigewordene Säure jedesmal mit Ammoniak hinweggenommen wird, zuletzt der bittere Geschmack der Auflösung völlig verschwindet. Durch Alkalien wird die Farbe der wässerigen Auflösung dunkler, ebenso durch Eisenoxidsalze.

Bei trockner Destillation, so wie beim Schmelzen mit Kalihydrat, erhält man aus der Aloe eine reichliche Menge Ammoniak.

## *Zersetzungsprodukte der Aloe durch Salpetersäure.*

Wenn man Aloe mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, deren Zusammensetzung abhängig ist von dem Zustand der Verdünnung der Säure oder der Dauer der Einwirkung. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure entsteht *künstliches Aloebitter,* welches durch weitere Behandlung mit stärkerer Salpetersäure in Chrysamminsäure, zuletzt in Chrysolepinsäure übergeht. Die bemerkenswerthesten Untersuchungen dieser Säuren sind von *Braconnot* und *Schunck*. *Braconnot* entdeckte die Polychromsäure, *Schunck* die beiden andern Säuren.

*Künstliches Aloebitter, Polychromsäure.* Man übergiefst zur Darstellung des künstlichen Aloebitters 1 Theil Aloe soccotrina mit 8 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht. Beim Erwärmen in einer Retorte erfolgt eine sehr heftige Einwirkung, mit Entwickelung von salpetriger Säure. Man dampft die tief dunkelgelbe Auflösung zur Syrupdicke ab, und vermischt sie mit kaltem Wasser, wo unreines künstliches Aloebitter niederfällt. Durch anhaltendes Waschen mit Wasser, bis die durchlaufende Flüssigkeit eine reine Purpurfarbe annimmt, erhält man es rein. In der sauren Waschflüssigkeit bleibt viel Oxalsäure gelöst.

Vollkommen ausgewaschen stellt das künstliche Aloebitter ein hochgelbes oder braunes Pulver dar, von sehr bitterm zusammenziehenden Geschmack, es röthet Lackmus und löst sich in 800 — 850 Th. Wasser mit Purpurfarbe, in siedendem leichter. Die Auflösung wird durch Säuren gelb gefärbt. Trocken erhitzt zerlegt es sich mit heftiger Verpuffung und starker Lichtentwickelung; es löst sich in verdünnten Säuren in der Hitze und scheidet sich beim Erkalten oder Wasserzusatz wieder ab. Seine kochende wässerige Lösung ertheilt der Seide eine tiefe Purpurfarbe, etwas ins Braune spielend; wird der Stoff vorher mit Kupfersalzen, Zinnoxidulsalzen, Alaun etc. gebeizt, so lassen sich damit alle Nuancen von Braun, Blau, Violett, Grün und Gelb färben. Diese Farben widerstehen dem Seifenwasser, sie werden aber im Lichte in kürzerer oder längerer Zeit gebleicht. Wolle färbt das künstliche Aloebitter tief schwarzroth, ins Schwarze spielend.

Das künstliche Aloebitter löst sich in wässerigen alkalischen Flüssigkeiten leicht auf mit rothbrauner Farbe. Wird die gesättigte Auflösung des künstlichen Aloebitters in Kali mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt, so erhält man einen braunrothen Niederschlag, die darüberstehende Flüssigkeit behält ihre dunkelrothe Farbe. Der Niederschlag und die Flüssigkeit enthalten zwei von einander verschiedene Körper von sauren Eigenschaften, die man als Hauptbestandtheile des künstlichen Aloebitters zu betrachten hat; die eine nennt *Schunck Aloetinsäure,* die andere *Aloeresinsäure.*

Die *Aloeresinsäure* ist in dem braunrothen Niederschlag an Baryt gebunden, und kann daraus durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten werden; ihre Verbindungen mit den schweren Metalloxiden sind meistens unlöslich, von brauner Farbe; ihre Verbindungen mit Kali und Natron kristallisiren nicht, sondern bilden bei dem Abdampfen dicke gallertartige braunrothe Massen.

Die *Aloetinsäure* erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu der von dem erwähnten Barytniederschlag getrennten Flüssigkeit; sie fällt als ein hochgelbes, nicht kristallinisches Pulver nieder, welches mit den Basen rothe, meistens lösliche Salze bildet. Die gesättigte Auflösung der Säure in Kali liefert beim Verdampfen und Abkühlen kleine glänzende Nadeln von dunkel blutrother Farbe, an der Luft verdampft sind die Kristalle ziemlich lang, rubinroth.

Die Zusammensetzung beider Säuren ist nicht ermittelt.

*Chrysamminsäure.* Formel $C_{15} H_2 N_4 O_{12} + aq$ (*Schunck*). Zur Darstellung dieser Säure übergiefst man 1 Th. Aloe mit 8 Th. Salpetersäure von 1,37, erhitzt, bis die erste starke Einwirkung vorüber ist, in einer weiten Porcellanschale, bringt die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt die Salpetersäure zu $^2/_5$ ab. Man setzt nun dem Rückstand aufs Neue 3—4 Th. Salpetersäure zu, und erhält das Ganze einige Tage in einer der Siedhitze nahen Temperatur, so lange man noch Gasentwickelung bemerkt. Wenn bis dahin der gröfste Theil der Salpetersäure abdestillirt ist, vermischt man den Rückstand mit Wasser, so lange noch Fällung erfolgt. Der Niederschlag ist Chrysamminsäure, in der Säure bleibt Chrysolepinsäure und Oxalsäure gelöst.

Die sich absetzende Chrysamminsäure ist unrein, sie enthält freie Salpetersäure, Chrysolepinsäure und, beim Mangel an Salpetersäure, eingemengte Aloetin- und Aloeresinsäure. Nach dem vollkommenen Auswaschen mit Wasser, wodurch die drei ersten Säuren entfernt werden, bleibt sie in Gestalt eines grünlichgelben, schuppig kristallinischen, glänzenden Pulvers zurück, eine Beschaffenheit, welche das Gemenge von Aloetinsäure und Aloeresinsäure niemals zeigt. Das reine Kalisalz giebt, in siedendem Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, einen gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die reine Chrysamminsäure darstellt.

Die Chrysamminsäure besitzt eine goldgelbe Farbe und besteht aus kleinen glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem etwas leichter löslich sind. Die Auflösung ist purpurroth, von bitterm Geschmack, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in heifser Salpetersäure und andern Mineralsäuren. Trocken erhitzt verpufft sie heftig mit einer leuchtenden rufsigen Flamme und dem Geruch nach bittern Mandeln und salpetriger Säure. In Chlorgas erwärmt entwickelt sie Chlorwasserstoffsäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak, ebenso bei anhaltendem Kochen mit starker Kalilauge.

In rauchender Salpetersäure löst sich die Chrysamminsäure leicht, beim Erwärmen mit starker Gasentwickelung. Nach längerem Kochen kristallisirt beim Erkalten ein Körper in kleinen goldgelben glänzenden Schuppen, welcher mit Kali eine in kaltem und siedendem Wasser unlösliche, mit Natron eine in kleinen goldgrünen Nadeln lösliche Verbindung liefert.

Beim Erwärmen der Chrysamminsäure mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Zusatz von Wasser und Erkalten setzt sich ein Körper in kleinen grauschwarzen diamantglänzenden Nadeln ab, die sich in siedendem Wasser mit brauner Farbe lösen. Diese Auflösung mit Salpetersäure vermischt liefert kleine gelbe, stark glänzende Blätter, verschieden von der Chrysamminsäure.

*Chrysamminsaure Salze.* In dem Kali-, Baryt- und Bleisalz dieser Säure ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid;

sie sind durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet und verpuffen beim Erhitzen. Mineralsäuren entziehen die Basis, und hinterlassen die Chrysamminsäure.

*Chrysamminsaures Kali.* Die bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure nach dem Auswaschen mit Wasser erhaltene unreine Säure wird mit 20 Th. Wasser zum Sieden erhitzt und so lange eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali zugesetzt, bis alles gelöst ist. Man filtrirt und läfst erkalten, wo das chrysamminsaure Kali kristallisirt. Die feinen körnigen Kristalle werden nun mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser hellroth abfliefst. Das von aloetin- und aloeresinsaurem Kali auf diese Weise befreite Salz wird nun zum zweitenmale umkristallisirt.

Aus einer kochendheifsen gesättigten Auflösung erhält man beim raschen Erkalten dieses Salz in Gestalt eines prächtig carminrothen kristallinischen Pulvers, beim langsamen Erkalten in kleinen goldgrünen Kristallblättern, ähnlich dem Murexid. Es löst sich in 1250 kaltem Wasser, die Auflösung ist purpurroth.

Das *Natronsalz* und *Bittererdesalz* sind dem Kalisalz in ihren Eigenschaften ähnlich.

*Chrysamminsaurer Kalk* und *Baryt* sind dunkelroth, körnig-kristallinisch, sehr schwerlöslich; das *Bleioxidsalz* ist ziegelroth, das *Silbersalz* dunkelbraun, beide unlöslich. Das *Kupferoxidsalz* ist in heifsem Wasser löslich, kristallisirbar; ebenso das *Zinkoxidsalz.*

Alle diese Salze zeigen, mit einem Polirstahl trocken gerieben, einen gelben Metallglanz.

*Chrysamminsäure und Ammoniak.* Chrysamminsäure löst sich in heifsem wässerigem Ammoniak zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten kleine dunkelgrüne Kristallnadeln absetzt. Diese Kristalle sind in ihrem chemischen Verhalten von dem der übrigen chrysamminsauren Salze verschieden. Diese Kristalle geben, in heifsem Wasser gelöst, mit andern Metallsalzen Niederschläge, die in ihrem äufsern Ansehen und ihrer Zusammensetzung von den chrysamminsauren abweichen. Wird die heifse Auflösung mit Salpetersäure vermischt, so wird sie hellpurpurroth, ohne Chrysamminsäure abzusetzen; erst nach dem Erkalten setzen sich daraus schwarze diamantglänzende Blätter ab, die durch Erhitzen mit Salpetersäure oder durch Kochen mit Kali, unter Verlust von Ammoniak, wieder in Chrysamminsäure rückwärts übergehen. Dieser Körper verdient eine genauere Untersuchung.

*Chrysolepinsäure.* Die bei der Darstellung der Chrysamminsäure erhaltene saure Mutterlauge und Waschflüssigkeit wird zur Kristallisation abgedampft; die erhaltenen Kristalle werden durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Oxalsäure befreit. Der Rückstand besteht entweder aus reiner Chrysolepinsäure, in glatten Schuppen oder Blättern von glänzend gelber Farbe, oder ihre Kristallblätter sind gemengt mit künstlichem Aloebitter, in Gestalt eines gelben, nicht kristallinischen Pulvers. In letzterem Fall mufs die Säure in Kalisalz verwandelt werden, aus dessen heifser gesättigter Lösung die Chrysolepinsäure beim Zusatz von Salpetersäure nach dem Erkalten kristallisirt. Die Chrysolepinsäure erhält man in schönen goldgelben Schuppen und Kristallblättern, welche dunkler sind wie Picrinsalpetersäure, in ihren Eigenschaften sonst derselben sehr ähnlich sind. Sie löst sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter. Die heifse Auflösung setzt nach dem Erkalten die Säure als gelbes glanzloses Pulver ab; aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt, behält sie ihre ursprüngliche Beschaffenheit. Die wässerige Auflösung ist gelbbraun, sehr bitter, durch Salpetersäure wird sie hellgelb. In einer Röhre erhitzt schmilzt die trockene Säure zu einer dicken braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch wird; weiter erhitzt verflüchtigt sie sich in stechenden, die Lunge stark angreifenden Dämpfen. Rasch und stark erhitzt

zerlegt sie sich plötzlich mit heftiger Explosion, unter Ausscheidung von Kohle. In trockenem Chlorgase geschmolzen bildet sich keine Chlorwasserstoffsäure. Mit Kalilauge eingedampft entwickelt sich zu Ende Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung.

Nach der Analyse von *Schunck* besitzt die Chrysolepinsäure die nemliche Zusammensetzung wie die Picrinsalpetersäure, ihre Formel ist $C_{12} H_4 N_6 O_{13}$, aq; allein ihre Salze weichen in ihrem Verhalten von den picrinsalpetersauren ab, namentlich ist das chrysolepinsaure Kali weit leichter löslich wie das picrinsalpetersaure; sie detoniren übrigens beim Erhitzen mit der nemlichen Heftigkeit.

*Chrysolepinsaures Kali.* Formel: die nemliche wie die des picrinsalpetersauren Kali's. Werden die bei der Darstellung aus Aloe und Salpetersäure erhaltenen, von der Oxalsäure befreiten Kristalle der rohen Chrysolepinsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und zur Kristallisation gebracht, so erhält man zuerst eine kristallinische Kruste von chrysolepinsaurem Kali, später ein Gemenge dieses Salzes mit aloetinsaurem Kali. Das letztere ist dem chrysolepinsauren in leichten Flocken beigemengt und kann durch Abschlämmen leicht davon getrennt werden. Durch wiederholte Kristallisation erhält man reines chrysolepinsaures Kali in brandgelben, glänzenden, langen Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen violetten Metallglanz zeigen. Aus einer heifsen concentrirten Auflösung setzt es sich in Schuppen ab. Das *Natronsalz* ist löslicher wie das Kalisalz, es kristallisirt in langen, spitzen Nadeln, die Kristallflächen sind gestreift und besitzen einen grünen Metallglanz. Das *Ammoniaksalz* kristallisirt in braunen Nadeln. Das *Barytsalz* ist leicht löslich und leicht in kurzen dunkelgelben Prismen zu erhalten. Das *Silbersalz* ist schwerlöslich, kristallisirbar, es stellt dunkelbraunrothe Nadeln dar, die im Lichte ein Farbenspiel von Roth und Grün zeigen.

Eine heifse concentrirte Auflösung des Kali- oder Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxid gemischt, setzt gelbe starkglänzende Kristallblätter ab, welche eine Verbindung sind von basisch chrysolepinsaurem Bleioxid mit neutralem essigsaurem Bleioxid, $2(C_{12} H_4 N_6 O_{13})$, $3PbO + C_4 H_6 O_3$, PbO. Mit Wasser gekocht verlieren sie ihr kristallinisches Ansehen und verwandeln sich in ein gelbes Pulver, welches sich in einem Ueberschufs von einer gesättigten Auflösung von essigsaurem Bleioxid wieder löst und mit seinen früheren Eigenschaften beim Erkalten wieder kristallisirt. In verdünnter Essigsäure lösen sich die Kristalle leicht; die Auflösung setzt, zur Syrupconsistenz gebracht, kleine dunkelbraune metallglänzende Schuppen des neutralen (?) Bleisalzes ab. Das Verhalten dieser Bleisalze charakterisirt die Chrysolepinsäure. Das picrinsalpetersaure Kali bildet mit essigsaurem Bleioxid einen gelben pulverigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag.

---

Bei der Behandlung der Aloe mit Salpetersäure geht bei der Destillation ein flüchtiger Körper über, von Bittermandelgeruch. *Boutin* scheint ihn dargestellt zu haben, doch sind seine Eigenschaften nicht näher von ihm beschrieben und es gelang *Schunck* seine Darstellung nicht.

## *Asparagin.*

Zusammensetzung im kristallisirten Zustand $C_8 N_4 H_{16} O_6 + 2aq$.
Zusammensetzung des bei 120° getrockneten $C_8 N_4 H_{16} O_6$.
*Synonyme:* Asparamid, Althäin, Agédoil.

Das Asparagin entdeckten 1805 *Vauquelin* und *Robiquet*. Später fand letzterer eine kristallisirbare Substanz im Süfsholz, die *Caventou* Agédoil nannte, und *Bacon* eine angeblich alkalische in Althäawurzeln, welche er Althäin nannte. Genauere Versuche von *Henry & Plisson* zeigten jedoch,

dafs alle diese Substanzen identisch sind. — Das Asparagin u. s. w. findet sich in den Spargelsprossen, dem Süfsholz, der Althäawurzel, dem Beinwell (Symphytum off.), den Kartoffeln und wohl noch mehreren andern Pflanzen.

**§. 211.** Man macerirt zu seiner Darstellung zerschnittene Althäwurzeln mit einer sehr dünnen Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur, seiht die Flüssigkeit klar ab, schlägt den gelösten Kalk mit kohlensaurem Ammoniak nieder, und verdampft das Filtrat zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups. Nach 3 — 4 Tagen scheiden sich daraus körnige, wie Sand anzufühlende Kristalle von Asparagin ab, die man durch Abwaschen mit Wasser und Umkristallisiren reinigt. *Boutron* und *Pelouze* wenden anstatt Kalkwasser reines Wasser an, und verfahren sonst wie angegeben. *Vauquelin* und *Robiquet* erhielten das Asparagin durch Aufkochen des ausgeprefsten Saftes frischer Spargeln, Abdampfen und Kristallisiren.

**§. 212.** Das Asparagin kristallisirt in wasserhellen, durchsichtigen, geraden rhombischen, oder kurzen sechsseitigen Prismen von 1,519 spec. Gew. bei 14° C.; es ist geruchlos, schmeckt kühlend fade, schwach ekelerregend, knirscht zwischen den Zähnen und ist mäfsig hart, leicht zerreiblich. Beim Erhitzen werden die Kristalle unter Wasserverlust (11,91 p. c.) undurchsichtig. Es löst sich in 58 Th. Wasser von 13° C., leichter in heifsem. Es ist in Weingeist, nicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich.

Durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien wird es nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme zerlegt in Ammoniak und Asparaginsäure. Dieselbe Veränderung erleidet es, wenn es in geschlossenen Apparaten mit Wasser einer hohen Temperatur ausgesetzt wird; auch in gährenden Flüssigkeiten zerlegt es sich in dieselben Produkte. Metallsalze werden von seinen Auflösungen nicht gefällt.

*Asparaginsäure.* Syn.: *Aspartsäure, Asparamsäure.* Zweibasische Säure. Formel der wasserfreien in dem Silbersalz $C_8\ N_2\ H_{10}\ O_6$; der kristallisirten $C_8\ N_2\ H_{10}\ O_6 + 2aq$.

Diese Säure entsteht aus dem Asparagin durch Behandlung mit Alkalien und starken Säuren. Am einfachsten wird sie durch Kochen mit Kalilauge gebildet, wenn es so lange fortgesetzt wird, bis man keine Entwickelung von Ammoniak mehr bemerkt. Es entsteht asparaginsaures Kali, aus dem sich beim Uebersättigen mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne die Asparaginsäure abscheidet; sie bleibt rein zurück, wenn der trockene Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Die *Asparaginsäure* stellt zarte weifse, glimmerartige Blättchen dar, von Perlmutterglanz, sie sind geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmack; löslich in 128 Th. Wasser von 15°, in siedendem leichter; unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in Weingeist. Die Auflösungen röthen Lackmus; durch mäfsig concentrirte Salpetersäure unveränderlich, selbst beim Sieden. Beim anhaltenden Sieden mit starker Salzsäure, so wie beim Erhitzen in starker Kalilauge zersetzbar in Ammoniak und eine neue, in Wasser sehr lösliche, nicht näher untersuchte Säure. Die Asparaginsäure verliert bei 120° nichts an ihrem Gewicht.

Die Asparaginsäure entsteht, indem sich von den Elementen des kristallisirten Asparagins die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak trennen.

Asparagin. Ammoniak. Asparaginsäure.

$$C_8\ N_4\ H_{20}\ O_8 - N_2\ H_6 = C_8\ N_2\ H_{14}\ O_8$$

*Asparaginsaure Salze.* Die Asparaginsäure enthält 2 At. Wasser (13,43 p. c.), welche in den Salzen ganz oder zur Hälfte ersetzt sind durch ihre Aequivalente von Metalloxid. Die bis jetzt dargestellten Salze sind meistens in Wasser löslich. Das Silbersalz ist ein weifses kristallinisches Pulver, seine Formel ist $C_8 N_2 H_{10} O_6 + 2AgO$.

## *Organische Basen.*

Unter organischen Salzbasen begreift man im engern Sinne eine Klasse von zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern, welche die Eigenschaften der basischen Metalloxide besitzen, die sich also mit Säuren zu Salzen zu verbinden vermögen. Sie unterscheiden sich wesentlich von den stickstofffreien Basen, dem Aethyl und Methyl, insofern in ihren Salzverbindungen, durch wechselseitige Zersetzung mit andern Salzen, die Säuren vertreten werden können durch andere Säuren; sie sind in diesem Verhalten am ähnlichsten den Ammoniaksalzen.

Die gröfsere Anzahl der organischen Basen findet sich fertig gebildet in Pflanzentheilen und Pflanzensäften, sie heifsen *vegetabilische* oder *Pflanzenbasen*, andere können künstlich in gewissen Zersetzungsprocessen erzeugt werden. Diejenigen unter den organischen Basen, welche in ihrer wässerigen oder weingeistigen Lösung geröthetes Lackmus wieder in Blau zurückführen oder Curcumapapier braun färben, heifsen auch *organische Alkalien, Alkaloide.*

Die erste in der Natur vorkommende organische Basis wurde von *Sertürner* (1804) entdeckt; das allgemeine Verfahren zur Darstellung der organischen Basen richtet sich nach dem Zustande und den Eigenschaften, die sie besitzen. Die in Wasser unlöslichen erhält man aus den Pflanzenstoffen, in denen sie vorkommen, durch Ausziehung mit einer verdünnten Säure, welche damit ein lösliches Salz bildet. Im Kleinen werden die Pflanzenstoffe mit Salzsäure- oder Schwefelsäure-haltigem Wasser wiederholt ausgekocht, bis der letzte Auszug keine nachweisbare Spuren von organischen Basen mehr enthält; im Grofsen geschieht das Ausziehen durch die sog. Deplacirungsmethode, in welcher die gröblich gepulverten Stoffe, in mehr hohe als weite Gefäfse gefüllt, anfänglich mit verdünnten Mineralsäuren, zuletzt mit reinem Wasser bis zum Verschwinden aller sauren Reaction ausgelaugt werden. Der zweite, dritte und die folgenden Aufgüsse werden zum Ausziehen von frischen Stoffen benutzt, in der Art also, dafs man stets nur sehr concentrirte Auszüge zur weiteren Bearbeitung verwendet. Der saure Auszug wird entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Concentration durch Abdampfen, mit einem löslichen Alkali, mit Ammoniak, Kalkhydrat, kohlensaurem Natron schwach übersättigt, wo dann die Pflanzenbase, wiewohl meistens gefärbt und unrein, niederfällt. Die weitere Reinigung geschieht, wenn sie in Alkohol in der Kälte und Wärme ungleich löslich ist, durch Kristallisation aus Alkohol, oder man sättigt sie genau mit einer Säure, mit der sie ein lösliches leichtkristallisirbares Salz bildet, behandelt diese Auflösung mit kalkfreier Thierkohle, reinigt das Salz durch weitere Kristallisationen aus Wasser, und schlägt zuletzt aus dem reinen Salze die Basis mit einem Alkali nieder.

Manche organische Basen sind in Wasser löslich, flüchtig und destillirbar; diese erhält man, wie das *Coniin, Nicotin,* am besten auf die Weise, dafs man den Samen, das Kraut oder den Pflanzentheil, worin sie vorkommen, mit einer verdünnten Mineralsäure auskocht, die erhaltene Auflösung zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, mit einer starken Kalilauge vermischt und der Destillation unterwirft. Man erhält in diesem Fall ein Destillat, welches die flüchtige Basis und zu gleicher Zeit eine reichliche Menge Ammoniak enthält. Man sättigt das Destillat mit ver-

dünnter Oxalsäure oder Schwefelsäure, dampft es zur Trockne ab und digerirt es in der Kälte mit Alkohol, wo oxalsaures und schwefelsaures Ammoniak zurückbleiben, während sich das oxalsaure oder schwefelsaure Salz der organischen Basis auflöst. Aus der weingeistigen Auflösung desselben entfernt man den Weingeist durch Verdampfen, bringt den Rückstand in ein verschliefsbares Glas, setzt ihm sein halbes Volum einer starken Kalilauge und sodann sein gleiches Volum Aether zu, und sucht das Ganze durch anhaltendes Schütteln aufs innigste zu mengen. Das Kali scheidet die organische Basis ab, welche von dem Aether aufgenommen wird; es entstehen zwei Schichten, von denen die obere eine etwas ammoniakhaltige Auflösung der Basis in Aether ist; in einer Retorte abdestillirt entweicht das Ammoniak mit den Aetherdämpfen und es bleibt die Basis zurück, welche bei fortgesetztem Erhitzen im Wasserbade in reinem Zustande überdestillirt.

Auf eine ähnliche Weise erhält man die in Wasser und Aether löslichen organischen Basen, indem der saure Auszug abgedampft und die concentrirte Auflösung mit Aetzkalilauge und mit Aether digerirt wird, wo man eine ätherische Auflösung der Basis erhält, die beim Verdampfen des Aethers die Basis hinterläfst.

Was die alkalischen Eigenschaften der organischen Basen betrifft, so scheint der Stickstoff einen hauptsächlichen Antheil daran zu haben. Die meisten organischen Basen enthalten Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; in keiner einzigen fehlt der Stickstoff; in manchen ist kein Sauerstoff enthalten, und in denen, in welchen Sauerstoff einen Bestandtheil ausmacht, scheint er in keiner Beziehung zu ihrer Fähigkeit zu stehen, mit den Säuren Salze zu bilden. In geradem Gegensatz mit dem Verhalten der basischen Metalloxide nimmt nemlich mit ihrem Sauerstoffgehalte die Säuremenge, die sie zu ihrer Sättigung bedürfen, nicht zu; die sauerstofffreien organischen Basen bedürfen bei gleichen Gewichten mehr Säure, um neutrale Salze zu bilden, als die sauerstoffhaltigen, und diese um so *weniger* Säure, *je mehr* Sauerstoff sie enthalten.

Die meisten bis jetzt untersuchten Basen enthalten in einem Atom (in derjenigen Menge, die man bedarf, um 1 Aeq. irgend einer Säure zu neutralisiren) 1 Aeq. Stickstoff, einige enthalten 2 und mehr Aequivalente von diesem Elemente.

Die vom Kristallwasser befreiten organischen Basen vereinigen sich direct und ohne etwas abzugeben mit wasserfreien Wasserstoffsäuren.

Zu Sauerstoffsäuren verhalten sie sich wie Ammoniak, indem sie sich nur mit den Hydraten dieser Säuren vereinigen, deren Hydratwasser, als wesentlicher Bestandtheil des Salzes, ohne Zersetzung nicht abgeschieden werden kann. Wie das Ammoniak bilden ihre salzsauren Salze Doppelverbindungen mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid. Von den Ammoniaksalzen abweichend ist der Kristallwassergehalt ihrer salzsauren Salze.

Die Salze von Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codein, Coniin, Delphinin, Emetin, Morphin, Narcotin, Strychnin und Veratrin werden von Gallusinfusion weifs gefällt, der Niederschlag ist ein gerbsaures Salz, was durch Sauerstoffaufnahme an der Luft in ein lösliches gallussaures Salz übergeht.

Durch Chlor erleiden die organischen Basen, so wie ihre Salze, bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung, es entsteht Salzsäure, die sich mit der freien Basis zu einem löslichen Salze vereinigt, was durch Chlor eine weitere Zersetzung erfährt. Eine Auflösung eines Brucinsalzes wird beim Einleiten von Chlorgas gelb, brandgelb, hochroth, blutroth, zuletzt wird sie wieder gelb. Chlorgas bringt in Strychninsalzen einen weifsen Niederschlag hervor, welcher so lange zunimmt, bis kein Strychnin mehr in Auflösung vorhanden ist; bei Einmengung von Brucin ist der Niederschlag gelb oder roth gefärbt; der Strychnin-Niederschlag enthält Chlor und Stickstoff. Da derselbe noch in Flüssigkeiten entsteht, die nur $\frac{1}{800}$ Strychnin enthalten, so läfst sich das Chlor als Erkennungsmittel des

Strychnins benutzen. Es ist kürzlich von *Fufs* behauptet worden, dafs das Brucin eine Verbindung sey von Strychnin mit einem Harze, was sein Verhalten gegen Chlor nicht sehr wahrscheinlich macht. Chinin- und Cinchoninsalze werden durch Chlor gelb, rosenroth, violettroth; es schlägt sich ein rother harzähnlicher Körper nieder, welcher an der Luft braun, hart und pulverisirbar wird. Morphinsalze werden unter denselben Umständen orange, später blutroth, zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb; Narcotin wird fleischroth, dunkelroth, zuletzt schlägt sich ein brauner, beim Waschen grau werdender Körper nieder. (*Pelletier.*) Eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin, die man mit Chlor gesättigt hat, nimmt bei Uebersättigung mit Ammoniak eine grasgrüne Farbe an, und es schlägt sich ein körniges chlorfreies (?) Pulver von derselben Farbe nieder. Die rückbleibende Flüssigkeit wird an der Luft braun, und liefert abgedampft einen Rückstand, der sich in Alkohol mit rother Farbe löst. (*Brandes & Leber.*)

Löst man 2 Th. *Strychnin* mit 1 Th. Iod in heifsem Alkohol auf und läfst erkalten, so bilden sich gelbe glänzende, dem Musivgold ähnliche Kristallschuppen, und aus der rückständigen Flüssigkeit kristallisirt iodwasserstoffsaures Strychnin. Aus einer Auflösung von *Brucin* in Alkohol erhält man mit Iodtinktur einen braun orangefarbenen Niederschlag; bei Ueberschufs von Iod ist derselbe braun, harzartig. *Chinin* und *Cinchonin* liefern, auf dieselbe Weise behandelt, klare braune Flüssigkeiten, die beim Verdampfen safrangelbe Blättchen einer Iodverbindung, zuletzt iodwasserstoffsaures Salz absetzen.

Die ebenerwähnten Niederschläge sind Iodverbindungen, sie werden durch Säuren beim Erwärmen unter Freiwerden von Iod zersetzt, die Säure enthält die unveränderte Basis in Auflösung. Mit Kali und Natron in Berührung entsteht Iodkalium, mit salpetersaurem Silberoxid gelbes Iodsilber und das salpetersaure Salz dieser Basen. Wo der Sauerstoff des Silberoxids oder des Kaliums hinkommt, wenn sie in diesen Zersetzungen in Iodkalium oder Iodsilber übergehen, ist nicht ermittelt. Es ist ferner nicht entschieden, ob diese Iodverbindungen, welche von *Pelletier* zuerst dargestellt wurden, mit einer Reihe von andern identisch sind, die von *Bouchardat* als Verbindungen von Iod mit iodwasserstoffsauren Salzen beschrieben worden sind; sie werden nach ihm dargestellt durch Fällung eines Salzes einer organischen Basis mit einer mit Iod gesättigten Auflösung von Iodkalium. Es entstehen in diesem Fall gefärbte, in Wasser unlösliche, in Alkohol zum Theil lösliche und kristallisirbare Niederschläge, die mit Eisen und Zink in Berührung sich entfärben und damit Doppelverbindungen von Iod-Eisen oder -Zink und dem iodwasserstoffsauren Salz der Basis bilden. Alkalien sollen sich mit diesen Verbindungen zerlegen in Iodkalium, in eine Portion unveränderter Basis, und in eine zweite Portion, die den Sauerstoff des in Iodkalium übergegangenen Kaliums enthält; die letztere soll hierdurch in eine neue salzfähige Basis verwandelt werden.

Aus dem Verhalten dieser Basen zu Iod erklärt sich die Eigenschaft der Iodsäure, in den iodwasserstoffsauren Salzen der organischen Basen unter Freiwerden von Iod gefärbte Niederschläge hervorzubringen.

Das Morphin weicht in seinem Verhalten zu Iod von den andern Basen ab, es entsteht iodwasserstoffsaures Morphin und ein brauner Körper, der kein Morphin mehr enthält.

Die Wirkung der Säuren auf die organischen Basen, insofern sie dadurch verändert werden, ist nur einer Färbung nach bekannt, welche das *Brucin* und seine Salze durch Salpetersäure, *Morphin* durch diese Säure und Iodsäure erfahren. Das Brucin wird durch Salpetersäure *blutroth* gefärbt (woran der Gehalt in brucinhaltigem Strychnin erkannt wird), *Morphin* wird *rosenroth*. Anhaltend mit überschüssiger Salpetersäure gekocht werden sie zerstört, die rückständige Flüssigkeit ist meistens gefärbt und enthält kein Ammoniak.

Was die Wirkung der Alkalien auf organische Basen betrifft, so weifs man davon äufserst wenig; manche sind in Alkalien löslich (Chinin in warmem Ammoniak, Morphin in kaustischen fixen Alkalien), alle werden beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Verändernde Einwirkungen von Salzen auf organische Basen kennt man nur einer Färbung nach, welche Morphin und seine Salze mit Eisenchlorid und Goldchlorid zeigt, sie nehmen damit in Berührung eine dunkelblaue, leicht verschwindende Farbe an.

## Uebersicht der Zusammensetzung der organischen Salzbasen.

### a) *Sauerstofffreie, flüchtige Basen.*

| | 1) Anilin. | 2) Nicotin. (in d. Platinverb.) | 3) Coniin (?). |
|---|---|---|---|
| | *Fritzsche.* | *Ortigosa.* | *J. L.* |
| | berechn. | berechn. | gefund. |
| Kohlenstoff | 77,63 | 73,26 | 66,91 |
| Wasserstoff | 7,40 | 9,65 | 12,00 |
| Stickstoff | 14,97 | 17,09 | 12,81 |
| Sauerstoff | | | 8,28 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

1) Formel: $C_{12} H_{14} N_2$. Atomgew. ber. 1181,6.

2) Formel: $C_{10} H_{16} N_2$. Atgew. ber. 1035,4. — gef. 1042,5.

3) Formel: $C_{12} H_{28} N_2 O$? Atgew. 1369 (?).

### b) *Aus dem ätherischen Senföl entstehende Basen.*

| | 4) Thiosinammin. | 5) Sinammin. | 6) Sinapolin. |
|---|---|---|---|
| | *Varrentrapp* u. *Will.* | *Varrentrapp* u. *Will.* | *Varrentrapp* u. *Will.* |
| Kohlenstoff | 41,66 | 58,77 | 60,32 |
| Wasserstoff | 6,81 | 7,20 | 8,42 |
| Stickstoff | 24,12 | 34,03 | 19,96 |
| Sauerstoff | 0,00 | 0,00 | 11,30 |
| Schwefel | 27,41 | 0,00 | 0,00 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

4) Formel: $C_8 H_{16} N_4 S_2$. Atgew. ber. 1467,7. — gef. 1496,7.

5) Formel: $C_4 H_6 N_2$. Atgew. ?

6) Formel: $C_{14} H_{24} N_4 O_2$. Atgew. ber. 1773,9. — gef. 1784.

### c) *In den Chinarinden enthaltene Basen.*

| | 7) Chinin. | 8) Cinchonin. | 9) Aricin? |
|---|---|---|---|
| | *J. L.* | *J. L.* | *Pelletier.* |
| | berechn. | berechn. | |
| Kohlenstoff | 74,37 | 78,18 | 71,0 |
| Wasserstoff | 7,30 | 7,66 | 7,0 |
| Stickstoff | 8,60 | 9,05 | 8,0 |
| Sauerstoff | 9,75 | 5,10 | 14,0 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,0 |

7) Formel: $C_{20} H_{24} N_2 O_2$. Atgew. ber. 2055,53. — gef. 2062.

8) Formel: $C_{20} H_{24} N_2 O$. Atgew. ber. 1955,5. — gef. 2005,1.

9) Formel: $C_{20} H_{24} N_2 O_3$? Atgew. ber. 2155.

## d) *In den Papaveraceen vorkommende Basen.*

| | 10) Morphin. berechn. | 11) Codein. berechn. | 12) Narcotin. berechn. I. | 12) Narcotin. berechn. II. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 72,28 | 74,27 | 65,27 | 64,99 |
| Wasserstoff | 6,74 | 6,93 | 5,32 | 5,30 |
| Stickstoff | 4,80 | 4,92 | 3,78 | 3,11 |
| Sauerstoff | 16,18 | 13,88 | 25,63 | 26,16 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Formel: | $C_{35}H_{40}N_2O_6$. | $C_{35}H_{40}N_2O_5$. | $C_{40}H_{40}N_2O_{12}$. — | $C_{48}H_{48}N_2O_{15}$. |
| Atgew. ber. | 3602. | 3702. | 4684. | 5645. |
| — gef. | 3700. | | | |

| | 13) Thebain. *Kane.* berechn. | 13) Thebain. *Kane.* gefund. | 14) Pseudomorphin. *Pelletier.* gefund. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 74,57 — | 74,41 | 52,74 |
| Wasserstoff | 6,83 — | 6,78 | 5,81 |
| Stickstoff | 6,89 — | 6,94 | 4,08 |
| Sauerstoff | 11,71 — | 11,87 | 37,37 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Formel: | $C_{25}H_{28}N_2O_5$? | | $C_{27}H_{36}N_2O_{14}$? |
| Atgew. ber. | 2562,6. | | 4090. |
| — gef. | 2623 — 2745. | | |

| | 15) Narcein. *Couerbe.* gefund. | 15) Narcein. *Pelletier.* gefund. | 16) Chelidonin. *Will.* berechn. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,02 — | 54,73 | 68,90 |
| Wasserstoff | 6,64 — | 6,52 | 5,62 |
| Stickstoff | 4,76 — | 4,33 | 11,97 |
| Sauerstoff | 31,58 — | 34,42 | 13,51 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Formel: | $C_{28}H_{40}N_2O_{12}$? — | $C_{32}H_{48}N_2O_{16}$? | $C_{40}H_{40}N_6O_6$. |
| Atgew. ber. | 4016,3. | 4821,9. | 4438,1. |
| — gef. | | | 4434,9. |

## e) *In den Solaneen, Strychnaceen u. s. w. vorkommende Basen.*

| | 17) Atropin. *J. L.* gefund. | 18) Solanin. *Blanchet.* gefund. | 19) Jervin. *Will.* berechn. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 70,98 | 62,11 | 76,41 |
| Wasserstoff | 7,83 | 8,92 | 9,36 |
| Stickstoff | 4,83 | 1,64 | 5,89 |
| Sauerstoff | 16,36 | 27,33 | 8,34 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Formel: | $C_{34}H_{46}N_2O_6$? | $C_{84}H_{136}N_2O_{28}$? | $C_{60}H_{90}N_4O_5$. |
| Atgew. ber. | 3662,9. | 10308,6. | 6001,7. |
| | | 10763. | 6014. |

| | 20) Brucin. | 21) Strychnin. | 22) Sabadillin. *Couerbe.* |
|---|---|---|---|
| | berechn. | berechn. | gefund. |
| Kohlenstoff | 71,11 | 76,36 | 64,18 |
| Wasserstoff | 6,60 | 6,51 | 6,88 |
| Stickstoff | 7,49 | 8,04 | 7,95 |
| Sauerstoff | 14,80 | 9,09 | 20,99 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Formel: | $C_{44} H_{50} N_4 O_7$. | $C_{44} H_{46} N_4 O_4$. | $C_{20} H_{25} N_2 O_5$ ? |
| Atgew. ber. | 4729,1. | 4404,25. | 3368,3. |
| — gef. | 4860,0. | 4404,4. | 2637,6. |

| | 23) Veratrin. *Couerbe,* | *Dum.* u. *Pellet.* | 24) Delphinin. *Couerbe.* | 25) Staphisain. *Couerbe.* |
|---|---|---|---|---|
| | gefund. | gefund. | gefund. | gefund. |
| Kohlenstoff | 71,48 — | 66,75 | 76,69 | 73,57 |
| Wasserstoff | 7,67 — | 8,54 | 8,89 | 8,71 |
| Stickstoff | 5,43 — | 5,04 | 5,93 | 5,78 |
| Sauerstoff | 16,42 — | 19,67 | 7,49 | 11,94 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Form. *Couerbe:* | $C_{34} H_{45} N_2 O_6$ ? | | $C_{27} H_{38} N_2 O_2$ ? | $C_{16} H_{23} N O$ ? |
| Atgew. ber. | 3644,4. | | 2677,9. | |
| — gef. | 3418,1. | | 2627,8. | |

| | 26) Menispermin. *Pellet.* u. *Couerbe.* | 27) Emetin. *Pelletier.* | 28) Corydalin. *Fr. Döbereiner.* |
|---|---|---|---|
| | gefund. | gefund. | gefund. |
| Kohlenstoff | 71,89 | 64,57 | 63,05 |
| Wasserstoff | 8,01 | 7,77 | 6,83 |
| Stickstoff | 9,57 | 4,30 | 4,32 |
| Sauerstoff | 10,53 | 22,96 | 25,80 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Formel: | $C_{18} H_{24} N_2 O_2$ ? | $C_{37} H_{54} N_2 O_{10}$ ? | $C_{34} H_{44} N_2 O_{10} \frac{1}{2}$ ? |
| Atgew. ber. | 1902,6. | ber. 1369. | |

| | 29) Berberin. *Buchner, V.* u. *S.* | 30) Piperin. | 31) Harmalin. *Varrentrapp* u. *Will.* |
|---|---|---|---|
| | berechn. | berechn. | berechn. |
| Kohlenstoff | 61,16 | 71,94 | 74,80 |
| Wasserstoff | 5,44 | 6,56 | 6,64 |
| Stickstoff | 4,29 | 4,90 | 14,48 |
| Sauerstoff | 29,11 | 16,70 | 4,08 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Formel: | $C_{35} H_{36} N_2 O_{12}$. | $C_{34} H_{38} N_2 O_6$. | $C_{24} H_{26} N_4 O$. |
| Atgew. ber. | 4124,1. | 3613. | 2450,7. |
| — gef. | 4135,8. | 3490. | 2454. |

| | 32) Caffein. *Pfaff* u. *J. L.* | 33) Theobromin. *Woskresensky.* | |
|---|---|---|---|
| | berechn. | berechn. | gefund. |
| Kohlenstoff | 49,79 | 46,43 — | 46,97 |
| Wasserstoff | 5,08 | 4,21 — | 4,61 |
| Stickstoff | 28,78 | 35,85 — | 35,38 |
| Sauerstoff | 16,12 | 13,51 — | 13,04 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Formel: | $C_8 H_{10} N_4 O_2$. | $C_9 H_{10} N_6 O_2$. | |
| Atgew. ber. | 1227,9. | 1543,8? | |

Aus der Betrachtung der Formeln des *Chinins* und *Cinchonins* ergiebt sich, dafs beide nur durch das Gewicht von einem Atom Sauerstoff von einander verschieden sind, in der Art, dafs man beide als Oxide eines und desselben Radikals betrachten könnte. Eine ähnliche Beziehung zeigt sich zwischen dem *Codein* und *Morphin*, und ihr Vorkommen in einerlei Pflanzen, ihre wechselnde Menge giebt der Vermuthung Raum, dafs diese chemische Beziehung nicht zufällig ist, und dafs eine dieser Basen durch Aufnehmen oder Abgeben von Sauerstoff in die andere übergehen kann. Versuche, diese Verwandlung künstlich zu bewirken, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt, woraus sich natürlich nicht folgern läfst, dafs sie unmöglich ist. Nach dem von *Varrentrapp* und *Will* erhaltenen Atomgewicht des Brucins enthält es die Elemente von 2 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff mehr als das Strychnin.

Man hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs der Stickstoff in diesen Basen in der Form von Ammoniak oder in der Form von Amid enthalten und dafs die basischen Eigenschaften hiervon abhängig seyn könnten. In dem Harnstoff hat man in der That eine Amidverbindung von basischen Eigenschaften, allein seine Constitution als Amid ist nur eine Vorstellung, für welche man keinen Beweis hat. Soviel ist gewifs, wenn Ammoniak fertig gebildet in diesen Körpern enthalten wäre, so müfste man ein Ammoniaksalz bei ihrer Zerstörung durch Salpetersäure, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat eine dem Amid entsprechende Sauerstoffverbindung erhalten; beides ist nicht der Fall.

*Berzelius* hat für die organischen Basen zur Bezeichnung ihres elektropositiven Charakters den oder die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen mit dem darüber angebrachten Zeichen der positiven Elektricität vorgeschlagen, was in dem Folgenden beibehalten wird. $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ bezeichnet 1 At. Chinin; $\overset{+}{\mathrm{Ci}}$ = 1 At. Cinchonin etc. etc.

Unter den organischen Basen sind Anilin, Coniin, Nicotin ölartig, flüchtig, die andern gröfstentheils kristallisirbar, farblos, geruchlos, luftbeständig; an sich gewöhnlich geschmacklos, besitzen sie in ihren Auflösungen oder in der Form von löslichen Salzen meistens einen sehr bittern oder bitterscharfen Geschmack; sie gehören in gewissen Dosen zu den kräftigsten Heilmitteln.

Die salzsauren Salze aller bis jetzt bekannten organischen Basen geben, wie oben erwähnt, mit Platinchlorid Doppelverbindungen, welche kein Wasser enthalten; gewöhnlich sind diese unlöslich und besitzen die Form von kristallinischen gelben Niederschlägen; manche davon, wie die des Morphins und Nicotins, sind schwer löslich, andere, wie das Coniin-Platindoppelsalz, leicht löslich in Wasser. Der Schwierigkeit wegen, die Salze der organischen Basen in einer für die Ausmittelung ihres Atomgewichts geeigneten Form zu erhalten, werden diese Platindoppelsalze gewöhnlich zu dieser Bestimmung benutzt, und als Grundlage zur Berechnung wird diejenige Menge organischer Basis als ein Atom angenommen, die sich in diesen Platindoppelsalzen verbunden findet mit 1 At. Platin. Aus der nach dem Glühen rückbleibenden Menge Platin wird das Atomgewicht des Salzes berechnet, aus dem man, nach Abzug von 1 At. Platinchlorid, das Atomgewicht des wasserfreien neutralen salzsauren Salzes übrig behält.

Eine weingeistige Auflösung von Picrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure) fällt die weingeistigen Auflösungen von Chinin, Cinchonin, Oxyacanthin reichlich hellgelb, Brucin dunkelgelb, Strychnin heller gelb wie Brucin; Morphin, Narcotin, Veratrin, Solanin, Coniin, Emetin werden nicht davon gefällt; Codein giebt damit einen schwachen Niederschlag. Der Chinin- und Cinchoninniederschlag ist in Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich; der Brucin- und Strychninniederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, der erstere mit blutrother Farbe. (*Kemp.*)

## a) *Flüchtige, ölartige organische Basen.*

### *Anilin.*

*Symb.* $\overset{+}{A}$. Formel und Zusammensetzung s. S. 1162.

*Kristallin* von *Unverdorben.* Als Zersetzungsprodukt der Anthranilsäure und der anthranilsauren Salze entdeckt von *Fritzsche.*

Bei seiner Darstellung trennen sich von den Bestandtheilen der kristallisirten Anthranilsäure (s. S. 1147) die Elemente von 2 At. Kohlensäure, $C_{14}H_{12}N_2O_4 - 2CO_2 = C_{12}H_{12}N_2 = 1$ Atom Anilin. Gewöhnlich destillirt bei seiner Darstellung etwas Anthranilsäure mit über, von der man es durch Rectification über etwas Kalihydrat in einem Strome kohlensaurem Gas befreit.

Das Anilin stellt eine ölartige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar von starkem unangenehm aromatischen Geruch; mit Aether und Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar; in Wasser nur wenig löslich nimmt es beim Contact damit eine gewisse Menge auf, welche bei Destillation mit dem ersten Drittel des Destillats übergeht; an der Luft wird es gelb, dann braun und in einen harzähnlichen Körper verwandelt. Es löst in der Hitze Schwefel auf, der in der Kälte wieder auskristallisirt; es verbindet sich mit Iod unter Erhitzung.

Mit Salpetersäure im Ueberschufs erwärmt löst es sich mit blauer oder grüner Farbe. In den Anilinsalzen bringt wässerige Chromsäure einen tief schwarzblauen chromoxidhaltigen Niederschlag hervor.

*Chlorwasserstoffsaures Anilin,* $\overset{+}{A}, Cl_2H_2$, ist leichtlöslich, kristallisirbar. *Oxalsaures Anilin,* $\overset{+}{A}, \overline{O}$, aq; in Wasser löslich und daraus in schönen, mehrere Linien langen Nadeln kristallisirbar; es enthält 67,64 p. c. Anilin.

### *Nicotin.*

Symb. $\overset{+}{Ni}$. Entdeckt von *Reimann* und *Posselt.* (Formel und Zusammensetzung s. S. 1162.)

**§. 213.** Die ätherische Auflösung des Nicotins, welche man nach S. 1160 erhalten hat, wird in einer Retorte der Destillation unterworfen, der Rückstand in der Retorte nach Entfernung des Aethers in eine kleinere Retorte gebracht und im Wasserbade destillirt; es geht im Anfange ein etwas wasser- und alkoholhaltiges, in der Mitte vollkommen farbloses, zuletzt etwas gelblich gefärbtes Nicotin über. Es ist zweckmäfsig, während der Destillation einen schwachen Strom kohlensaures Gas durch die Retorte zu leiten, theils um die Destillation zu beschleunigen, theils um den zersetzenden Einflufs der Luft abzuschliefsen.

Man kann auch trockene Tabaksblätter mit $^1/_{12}$ Aetzkali und der nöthigen Menge Wasser destilliren, den Rückstand noch 2mal oder überhaupt so lange mit Zusatz von Wasser wieder destilliren, bis er nicht mehr scharf schmeckt. Die Destillate sättigt man mit Schwefelsäure, verdampft bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne; zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, destillirt den Weingeist ab, versetzt den Rückstand mit wässerigem Kali und destillirt, so lange eine fast farblose Flüssigkeit übergeht. Diese wird wieder-

holt mit Aether geschüttelt, bis sie nicht mehr scharf schmeckt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium geschüttelt, bis dieses nicht mehr feucht wird, und der Aether in gelinder Wärme abdestillirt. Das rückständige bräunliche Nicotin wird vorsichtig im salzsauren Kalkbad rectificirt. (*Reimann* und *Posselt.*)

§. 214. Reines Nicotin stellt eine farblose, klare, ölartige Flüssigkeit dar, von schwachem (bei Ammoniakgehalt sehr starkem) Geruch nach Tabak; es siedet bei 246° unter Zersetzung, destillirt in niedrigeren Temperaturen langsam und ohne Rückstand über; sein spec. Gew. ist 1,048 (*O. Henry* und *Boutron-Charlard*). Es stellt die gerötheten Pflanzenfarben wieder her und bräunt vorübergehend Curcumapapier. Es ist leicht entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend; mischt sich mit Wasser und wird aus dieser Auflösung, wenn sie mit Kalihydrat gesättigt wird, ölartig wieder abgeschieden. Aether entzieht der wässerigen Auflösung alles Nicotin; es ist mischbar in jedem Verhältnifs mit Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Beim Contact mit trockenem Kalihydrat wird es zersetzt.

An der Luft bräunt sich das Nicotin unter Bildung einer harzigen Substanz. Salpetersäure, Iod und Chlor zersetzen das Nicotin.

Das Nicotin ist äufserst giftig ($^1/_4$ Tropfen tödtet ein Kaninchen, 1 Tropfen einen Hund). Wirkt nicht erweiternd auf die Pupille (bei einer Katze brachte $^1/_{10}$ Gran Nicotin ins Auge gestrichen heftige Convulsionen mit Schäumen vor dem Munde, beschleunigtes röchelndes Athmen, raschen Herzschlag und Lähmung der hintern Extremitäten hervor, Zufälle, die nach einer Stunde verschwinden).

Das Nicotin verbindet sich mit Säuren und neutralisirt sie vollständig. Alle diese Verbindungen sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwierig kristallisirbar.

Das mit Salzsäure schwach übersättigte Nicotin giebt, in nicht zu concentrirter Lösung mit Platinchlorid vermischt, keinen Niederschlag; wenn diese Mischung aber sich selbst überlassen wird, so bilden sich nach einigen Stunden darin rothgelbe, schwerlösliche, sehr regelmäfsige glänzende Nadeln einer dem Platinsalmiak entsprechenden Doppelverbindung, welche nach der Untersuchung von *Ortigosa* nach der Formel $C_{10}\ H_{16}\ N_2,\ Cl_2\ H_2 + Pt\,Cl_4$ zusammengesetzt ist. War das Nicotin ammoniakhaltig, so entsteht unter diesen Umständen sogleich Platinsalmiak; filtrirt man in diesem Fall die Flüssigkeit rasch von dem Niederschlag ab und läfst sie ruhig stehen, so erhält man nach einiger Zeit das Nicotin-Platinsalz.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Nicotin in seiner wässerigen Lösung einen weifsen, schwach kristallinischen Niederschlag; nach *Ortigosa* ist er nach der Formel $C_{10}\ H_{16}\ N_2,\ Cl_2\ Hg$ zusammengesetzt.

Durch Digestion des ölartigen Nicotins mit Kalihydrat bilden sich zwei Schichten, von denen die obere eine reichliche Menge Kali gelöst enthält; wird sie der Destillation unterworfen, so geht ein ölartiger Körper von angenehmem Geruch über, der, mit Salzsäure und Platinchlorid gemischt, keine Kristalle von Nicotinplatinsalz liefert. Bei gelindem Abdampfen liefert diese Mischung eine reichliche Kristallisation von gelblichen durchsichtigen Blättern, welche in Wasser leicht löslich sind und darin von Nicotin-Platinchlorid wesentlich abweichen.

## *Coniin (Coniinum).*

*Synonyme:* Schierlingsstoff, Cicutin.

Das Coniin beobachtete zuerst *Gieseke* 1826. Es gelang ihm aber nicht, dasselbe rein abzuscheiden. *Geiger* stellte es 1831 zuerst rein dar. — Findet sich in allen Theilen des *Schierlings* (*Conium maculatum*).

§. 215. Man erhält das Coniin am reichlichsten aus den Früchten (sogenannten Samen) des Schierlings, indem diese zerquetscht, mit dem 4—6fachen Gewicht Wasser in einen Destillirapparat gegeben, ¼ der angewendeten Menge Früchte Aetzkalilauge oder ein Gemenge von ⅙ Pottasche und ½ Kalkhydrat zugesetzt, und nach gehörigem Umrühren so lange destillirt wird, als noch ein stark riechendes alkalisches Wasser übergeht; dieses sättigt man mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke, behandelt den Rückstand wiederholt mit Aether-Weingeist, aus 1 Theil Aether und 2 Theilen 90procentigem Alkohol bestehend, so lange dieser noch etwas aufnimmt, zieht den Aetherweingeist ab und erhitzt den Rückstand mit Zusatz von etwas Wasser so lange in einer offenen Schale über dem Wasserbad gelinde, als noch Alkoholdämpfe entweichen. Dann versetzt man die Flüssigkeit in einer Retorte mit etwa der Hälfte Aetzkalilauge, so dafs sie stark alkalisch reagirt, und destillirt etwas rasch im salzsauren Kalkbade in eine kaltgehaltene Vorlage bis zur Trockne. Das Coniin trennt man von der wässerigen Flüssigkeit, giefst diese in die Retorte zurück und wiederholt die Operation etwa mit neuem Zusatz von etwas Aetzkali, so lange noch ölartiges Coniin übergeht. Auf ähnliche Art verfährt man mit *kurz vor dem Blühen gesammeltem, schon in Stengel geschosssenen, frischem Schierlingkraut.* Zum medicinischen Gebrauch ist das so erhaltene Coniin hinreichend rein. Um es völlig zu reinigen, bringt man es mit zerkleinertem Chlorcalcium in Berührung, so lange als dieses noch Wasser anzieht, giefst es davon ab, und destillirt es in trockenen Apparaten bei etwas raschem Feuer, unter Luftausschlufs, in eine kaltgehaltene Vorlage. Den etwaigen Ammoniakgehalt entfernt man, indem man es in einer Schale unter eine Luftpumpe neben Vitriolöl stellt und auspumpt, es wallt auf und Ammoniak entweicht in grofsen Blasen, so wie das Blasenbilden aufhört, entfernt man es und verwahrt es in hermetisch verschlossenen Gefäfsen, am besten in zugeblasenen Glasröhren.

Nur frisches Schierlingkraut enthält das Coniin im unveränderten Zustande, beim Trocknen desselben verliert es seine giftigen Eigenschaften, dasselbe geschieht bei Darstellung des Extractes, wenn der Saft oder die Abkochung bei einer hohen Temperatur abgedampft werden. Der weingeistige Auszug der Samen enthält das Coniin in reichlicher Menge.

§. 216. Die *Eigenschaften* des Coniins sind: Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare, farblosdurchsichtige, öläbnliche Flüssigkeit (ob es in starker Kälte erstarrt, ist bis jetzt

nicht untersucht), leichter als Wasser; das spec. Gewicht ist 0,89. Es riecht höchst durchdringend widerlich stechend, zum Theil dem Schierling ähnlich, doch auch abweichend, in der Nähe den Kopf sehr einnehmend und zu Thränen reizend, entfernt in geringer Menge mäuseähnlich; schmeckt höchst scharf widerlich, tabakähnlich; wirkt höchst energisch giftig, schon in sehr geringen Dosen (⅛ — 1 Gran) Starrkrampf erregend und leicht schnell tödtend! Die Wirkung ist jedoch bald vorübergehend, und wo nicht der Tod erfolgt, erholen sich die Thiere schnell wieder vollständig. Bewirkt, äufserlich in's Auge gebracht, *keine* Erweiterung der Pupille. Es reagirt im wasserhaltenden Zustande stark und bleibend alkalisch; das wasserleere reagirt nicht alkalisch; Zusatz von wenig Wasser bewirkt zugleich alkalische Reaction. Ist flüchtig, auf Papier gebracht macht es einen durchscheinenden Oelfleck, der bei gelindem Erwärmen vollständig verschwindet (bei sehr langsamem Verdunsten entsteht Bräunung); in verschlossenen Gefäfsen destillirt es bei Luftausschlufs vollständig ohne Zerlegung über; sein Siedepunkt liegt bei 170° C.; in Verbindung mit Wasser destillirt es viel leichter über. — Das Coniin erleidet leicht, mitunter sehr merkwürdige, Veränderungen, wobei es zum Theil sehr schöne und mannigfaltige Färbungen annimmt! Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft schnell braun und verwandelt sich nach und nach in eine dunkelbraune harzähnliche Masse (s. u.). Doch geht die vollständige Zerlegung nur sehr langsam vor sich. Bei der Destillation desselben für sich oder mit Wasser in luftvollen Gefäfsen bräunt es sich ebenfalls und ein Theil wird zerlegt, jedoch um so weniger, je reiner es ist und je rascher und gleichförmiger die Destillation betrieben wird. Hiebei entwickelt sich immer Ammoniak. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit heller rufsender Flamme wie ein ätherisches Oel. Concentrirte Salpetersäure färbt Coniin schön blutroth, bei gröfserm Zusatz kommt die Mischung zum Kochen, es entwickelt sich salpetrige Säure, die Flüssigkeit färbt sich orange. Iod bildet mit Coniin sogleich dicke weifse Nebel, die Mischung erwärmt sich, wird blutroth, bei hinreichend Iod dunkelolivengrün und metallisch schimmernd, bei durchfallendem Licht schwarzroth, dick, extractartig, von widerlichem Geruch nach Iod und Coniin, Wasser nimmt nur einen Theil der Verbindung als farblose Flüssigkeit auf. Chlorgas bewirkt ebenfalls weifse Nebel, die Verbindung erhitzt sich, wird dunkelgrün, später braun, dick, extractartig, und verbreitet einen eigenthümlichen geistigen Geruch, in der Nähe auch den von Chlor, Wasser bildet damit eine trübweifsliche, später braun werdende Lösung, Aetzkali entwickelt Coniingeruch unter Ablagerung einer braunen harzähnlichen bittern Masse. Trockenes salzsaures Gas färbt Coniin zuerst purpurroth, zuletzt tief indigblau. Vitriolöl bildet damit unter Erhitzung eine purpurrothe Verbindung, die später ins Olivengrüne geht. — In Wasser ist Coniin schwierig löslich und zwar *löslicher in der Kälte wie in der Wärme;* 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 100 Theile Wasser, die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Sie schmeckt scharf und reagirt stark alkalisch. Unter Luftzutritt bräunt sich die wässerige Lösung und trübt sich nach und nach unter Ablagerung einer braunen harzähnlichen Masse. Coniin selbst löst ebenfalls Wasser und zwar bei *niederer Temperatur weit mehr als in der Wärme.* Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es ¼ Wasser auf. Die Lösung trübt sich

schon bei der Wärme der Hand; durch Erkalten bis auf etwa —6° C. nimmt es mehr als sein gleiches Gewicht Wasser auf; die völlig klare Verbindung läſst beim Erwärmen den gröſsten Theil Wasser fahren! Iodtinktur bewirkt unter heftiger Reaction und scheinbarem Kochen, jedoch ohne Wärmeentwickelung, safrangelbe, schnell vorübergehende Trübung, die Flüssigkeit wird dann fast wasserhell, Gallustinktur trübt sie ebenfalls und es lagern sich später graue Flocken ab. — Mit Weingeist ist Coniin in jedem Verhältniſs mischbar, die Verbindung ist weit löslicher in Wasser als reines Coniin, und ein Gemische von 1 Coniin und 4 Weingeist trübt sich nicht mit Wasser. Auch in Aether ist es leichtlöslich, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 6 Theile; eben so ist es in ätherischen und fetten Oelen leichtlöslich. In wässerigen Alkalien ist es weniger löslich als in Wasser und diese bewirken keine weitere Veränderung als Wasser selbst unter Luftzutritt.

§. 217. Säuren neutralisirt Coniin vollständig. Die *Coniinsalze* erhält man durch unmittelbares Saturiren des Coniins mit verdünnten Säuren und Verdampfen der Lösung unter der Luftpumpe. Sie sind, so weit sie untersucht sind, nur schwierig, unter Luftausschluſs, zum Theil kristallisirbar; im wasserleeren Zustande geruchlos, im wasserhaltenden verbreiten sie zum Theil schwachen Coniingeruch und schmecken höchst scharf widerlich, wirken giftig, doch nicht so energisch als reines Coniin (daher verdünnte Säuren, schnell angewendet, wohl als Gegenmittel gegen Vergiftung durch Coniin angewendet werden können). Alle sind sehr leicht löslich in Wasser, zerflieſsen zum Theil schnell an der Luft, ebenfalls leicht löslich in Alkohol und in der Regel auch in Aetherweingeist, aber unlöslich in reinem Aether. Die wässerige Lösung wird durch Iodtinktur (wie die wässerige Lösung des Coniins, s. o.) stark, aber schnell vorübergehend, safrangelb getrübt, durch Gallustinktur wird die Lösung flockig gefällt. Fixe Alkalien entwickeln aus den Coniinsalzen den durchdringenden betäubenden Coniingeruch. Durch Hitze werden sie zerstört. Die wässerige Lösung erleidet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt eine Veränderung, sie wird anfangs roth, dann violett, endlich dunkelgrün oder tief blau, Alkalien machen die Farben verschwinden, und entwickeln Coniingeruch. Beim Erwärmen und Verdampfen der wässerigen Lösungen unter Luftzutritt verdunkeln sie sich bald; es scheiden sich braune Flocken aus, gleichzeitig bildet sich ein Ammoniaksalz, und beim Zerlegen der Verbindung mittelst Alkalien scheidet sich neben Coniin und Ammoniak eine dunkelbraune, *bittere, geruchlose,* harzähnliche Masse aus (s. o.), die *keine* giftige Eigenschaften hat. (Dieselbe Substanz bildet sich auch beim Aussetzen des Coniins oder seiner wässerigen und geistigen Lösungen an die Luft; s. o.). Diese Substanz ist anfangs zähe, klebend, und trocknet nur langsam zu einer

festen Masse mit Firnifsglanz aus. Sie ist schwerer als Wasser, nicht flüchtig; durch Hitze wird sie zerstört, wobei sich ammoniakhaltige Dämpfe entwickeln. In Wasser ist sie sehr wenig löslich, doch wird dieses beim Erhitzen damit gelblich, die Substanz selbst wird halbflüssig und schwimmt theils auf dem Wasser; die wässerige Lösung schmeckt bitter und reagirt schwach alkalisch. In Weingeist und Aetherweingeist ist sie leicht löslich, die Lösungen schmecken sehr bitter und reagiren alkalisch; reiner Aether greift sie sehr wenig an. In verdünnten wässerigen Säuren ist die Substanz leicht auflöslich; die dunkelbraunen Auflösungen schmecken auch sehr bitter, Alkalien schlagen sie unverändert daraus nieder. Salpetersäure wirkt aber verändernd darauf ein, es scheiden sich aus der verdünnten Lösung harzähnliche Flocken aus. In wässerigen Alkalien ist die Substanz unlöslich und sie wirken selbst beim anhaltenden Erhitzen nicht verändernd darauf. In dem Maafse als sich diese Substanz nebst Ammoniak bildet, verschwindet das Coniin. — Man kennt bis jetzt

*Salpetersaures Coniin*, unter Luftzutritt in gelinder Wärme verdampft, bildet eine bräunliche extractartige Masse, mit kristallinischen Körnchen und Nadeln untermengt; sehr leicht löslich in Wasser.

*Salzsaures Coniin*, unter der Luftpumpe durch langsames Zusammentreten wässeriger salzsaurer Dämpfe mit Coniin erhalten, bildet grofse zusammenhängende, farblosdurchsichtige Blätter, die an der Luft sehr schnell zerfliefsen. Beim Verdampfen der Flüssigkeit an der Luft wird diese erst purpurroth, dann tief indigblau, und man erhäll zuletzt braune blätterige Kristalle. (*J. L.*)

*Weinsteinsaures Coniin* trübte sich beim freiwilligen Verdampfen an der Luft, wurde grün, dann braun, und zeigte Spuren von körniger Kristallisation. In Wasser löste sich das Salz mit Trübung und Ablagerung brauner Flocken.

*Essigsaures Coniin* trocknete unter ähnlichen Verhältnissen zu einer braunen, firnifsartigen Masse aus, die sich ebenfalls unter Trübung in Wasser löste.

Bis jetzt ist von Coniin nichts officinell. Es verdient jedoch als Arzneimittel eingeführt zu werden, da es bestimmt den wirksamen Bestandtheil des Schierlings ausmacht, und dieser, so wie alle bisherigen Präparate desselben, wegen der leichten Zerlegbarkeit des Coniins sehr unsichere Mittel sind. (Vergl. über Coniin Magaz. für Pharmac. Bd. 35. S. 72 u. 259; ferner Bd. 36. S. 159.)

### b) *Aus dem Senföl entstehende Basen.*

*Sinammin*, *Sinapolin* und *Thiosinammin*. Formel und Zusammensetzung s. S. 1162.

Aus dem Senföl geht eine Reihe basischer Körper hervor, deren schon bei Gelegenheit des Senföls gedacht worden ist und deren Verhalten hier vervollständigt werden soll. Neuere Versuche haben nemlich gezeigt, dafs das Senfölammoniak ebenfalls den Charakter einer Basis besitzt. *Varrentrapp* und *Will* nennen es defshalb *Thiosinammin* und den durch Entschwefelung daraus entstehenden Körper *Sinammin*.

Das *Thiosinammin* (Senfölammoniak) erhält man leicht, wenn Senföl mit dem 3—4fachen Volum concentrirten wässerigen Ammoniaks zusam-

mengestellt werden; schneller erhält man Kristalle, wenn man in die Flüssigkeit noch Ammoniakgas bis zur Sättigung einleitet. Nach einiger Zeit erstarrt fast die ganze Flüssigkeit zu einer kristallinischen Masse, die man durch Umkristallisiren leicht farblos erhält.

Das Thiosinammin ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, auch in Aether und Weingeist; es ist geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt bei 70°, verliert bei 100° nichts an Gewicht, zersetzt sich aber bei 200° in freies Ammoniak und einen neuen basischen Körper, welcher harzartig, spröde, kaum in Wasser, etwas leichter in Salzsäure löslich ist; die salzsaure Auflösung wird, wie die des Thiosinammins, durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt. Das Thiosinammin verbindet sich mit salzsaurem Gas; es bildet jedoch mit Säuren keine kristallisirbaren Salze. Die Platinverbindung hat die Formel $C_8 H_{16} N_4 S_2, Cl_2 H_2 + PtCl_4$; der durch Quecksilberchlorid entstehende Niederschlag ist $C_4 H_8 N_2 S + Cl_4 Hg_2$. (*Varrentrapp* und *Will.*) Siehe auch Seite 1060.

Das von *Robiquet* und *Bussy* zuerst beobachtete *Sinammin* erhält man am besten durch Entschwefelung des Thiosinammins mittelst Bleioxidhydrat. Man mischt Thiosinammin (Senfölammoniak) mit einem Brei von frischgefälltem, gut ausgewaschenem Bleioxidhydrat und erwärmt im Wasserbade so lange, bis eine abfiltrirte Probe mit Kali und neuem Bleioxidhydrat sich nicht mehr schwärzt. Man zieht nun die Masse mit Wasser, zuletzt mit Alkohol wiederholt aus und verdampft in gelinder Wärme, wo ein farbloser Syrup zurückbleibt, in dem aber nach 6—8 Wochen schöne, durchsichtige Kristalle von Sinammin entstehen. Diese Kristalle verwittern beim Stehen über Schwefelsäure, sie schmelzen beim Erwärmen und verlieren bei 100° ihren Wassergehalt. Das geschmolzene Sinammin erstarrt nur sehr langsam wieder.

Das Sinammin ist eine starke Basis, es zersetzt Ammoniaksalze, fällt Eisenoxid-, Kupferoxid- und Bleioxidsalze; die wässerige Auflösung reagirt stark alkalisch. Es verbindet sich mit salzsaurem Gas, bildet jedoch keine kristallisirbaren Salze. Platin- und Quecksilberchlorid werden davon gefällt, ebenso salpetersaures Silberoxid. — Erhitzt man Sinammin auf 160—200°, so entweicht nur Ammoniak, der Rückstand färbt sich kaum gelblich; er erstarrt beim Erkalten zu einer harzartigen, in Wasser kaum, in Salzsäure leichter löslichen Masse, welche, obwohl noch basisch in ihren Eigenschaften, von dem Sinammin gänzlich verschieden ist. Die salzsaure Auflösung dieses Körpers wird durch Ammoniak milchig getrübt; der ausgeschiedene Körper setzt sich harzartig an den Boden der Gefäfse an; Platinchlorid und Quecksilberchlorid gehen Verbindungen damit ein. Der von *Simon* bei der Bereitung des Sinammins beobachtete zweite Körper ist nichts anderes als ein basisches Bleioxidsalz gewesen.

Die Entstehung des Sinammins aus dem Thiosinammin erklärt sich leicht aus ihrer Zusammensetzung. Sie beruht einfach auf dem Austreten des ganzen Schwefelgehalts des letzteren in der Form von Schwefelwasserstoff. $C_8 H_{16} N_4 S_2 + 2PbO = C_8 H_{12} N_4 + 2PbS + 2H_2O$. (*Varrentrapp* und *Will.*) Es ist noch unentschieden, ob das Sinammin die Formel $C_8 H_{12} N_4$ oder $C_4 H_6 N_2$ hat.

Das von *Simon* entdeckte *Sinapolin* entsteht durch Entschwefelung des Senföls mittelst eines Alkali's oder Bleioxidhydrat. Man erhält es sehr leicht, indem man Senföl mit frischgefälltem Bleioxidhydrat digerirt, bis aller Schwefel entzogen ist; oder man erhitzt Senföl mit einem Ueberschufs an Barytwasser, bis aller Geruch verschwunden ist. In beiden Fällen wird die Masse über dem Wasserbade eingetrocknet und mit Alkohol oder Wasser heifs ausgezogen, wo nach dem Erkalten des Filtrats das Sinapolin herauskristallisirt. Der Rückstand von der Bereitung mit Bleioxidhydrat enthält Schwefelblei und kohlensaures Bleioxid, der von der Bereitung mit Baryt enthält Schwefelbarium und kohlensauren Baryt. Löst man Senföl in starkem Barytwasser auf und erhitzt beim Abschlufs

der Luft zum Sieden, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während Schwefelbarium und Sinapolin gelöst bleiben. — Das Sinapolin kristallisirt aus Wasser in fettig anzufühlenden, glänzenden, in der Siedhitze des Wassers schmelzenden Blättchen. Das geschmolzene Sinapolin erstarrt augenblicklich wieder zu einer schön kristallinischen Masse. Es ist in kalter Kalilauge nicht auflöslich, beim Kochen damit schmilzt es, ohne Ammoniakentwickelung, zu ölartigen Tropfen, die sich bei Zusatz von mehr Wasser auflösen, aber schon vor dem völligen Erkalten wieder abscheiden und kristallinisch erstarren. Es ist leicht löslich in Schwefelsäure und Essigsäure und wird durch Ammoniak daraus wieder abgeschieden. Die heifs gesättigte wässerige Auflösung des Sinapolins reagirt alkalisch. Es verliert bei 100° nichts an Gewicht, in höherer Temperatur wird es partiell zersetzt, indem ein Theil sich verflüchtigt. In trockenem salzsaurem Gas schmilzt das Sinapolin unter beträchtlicher Erhitzung und ohne Abscheidung von Wasser. Die Verbindung stöfst an feuchter Luft salzsaure Dämpfe aus und wird durch Wasser unter Abscheidung von Sinapolin zersetzt; sie bildet mit Platin- und Quecksilberchlorid Niederschläge. Bei der Bildung des Sinapolins tritt aus dem Senföl der ganze Schwefelgehalt in der Form von Schwefelkohlenstoff aus, während dafür die Bestandtheile des Wassers in die Basis eintreten. 2 At. Senföl und 2 At. Wasser bilden 1 At. Sinapolin unter Austretung der Elemente von 2 At. Schwefelkohlenstoff: $C_{16} H_{20} N_4 S_4 + 2H_2O = C_{14} H_{24} N_4 O_2 + 2CS_2$. Der Schwefelkohlenstoff bildet mit dem Bleioxid oder Baryt ein Schwefelmetall und ein kohlensaures Salz. (*Varrentrapp* und *Will.*)

### c) *In den Chinarinden vorkommende Pflanzenbasen.*

#### *Chinin (Chinium).*

*Synonyme:* Kinin, Quinin, Chinastoff, Chinaharz.

Das Chinin wurde 1820 von *Pelletier* und *Caventou* fast gleichzeitig mit dem Cinchonin entdeckt. — Es findet sich in allen *ächten* Chinasorten, vorzüglich reichlich aber in der Königschina (*China regia vera* seu *Calisaya*).

**§. 218.** Man erhält das Chinin auf verschiedene Weise aus der Königschina durch Ausziehen derselben mit säure-(Salz-, Schwefel-Säure-) haltendem Wasser, Fällen des Auszugs mit einem Alkali, Behandeln des Niederschlags mit Alkohol und Entfernen des Weingeistes vom klaren Auszug durch Destillation. — Man digerire gepulverte Königschina mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Wasser, welches mit etwa 1/50 Schwefelsäure (oder Salzsäure) angesäuert wurde, 24—48 Stunden unter fleifsigem Umrühren, bei etwa 60—70° R. (gut ist es auch, die China mit nur so viel, mit der gehörigen Menge Säure angesäuertem, Wasser zu imprägniren, dafs ein stark feuchtes klümperiges Pulver daraus wird, sie so einige Zeit liegen lassen, das Gemenge öfter durchzuarbeiten und dann erst mit der gehörigen Menge Wasser zu digeriren), kolire dann und presse den Rückstand *scharf* aus, feuchte ihn nochmals mit wenig warmem Wasser an, und presse wieder. (Die ausgezogene China erschöpft man weiter mit schwach angesäuertem Wasser, bis sie geschmacklos ist, und benutzt die schwachen Auszüge bei einer neuen Arbeit. Oder concentrirt sie durch Verdampfen in sehr gelinder Wärme.) Den concentrirten Auszug setze man einige Tage in offenen Gefäfsen unter öfterm Umrühren der Luft

aus, lasse das Trübende ablagern, filtrire, und versetze das Filtrat, so lange noch Trübung und flockiger Niederschlag entsteht, mit gepulvertem kristallisirtem kohlensauren Natron. Man prüfe öfter, ob auf neuen Zusatz von kohlensaurem Natron Trübung entsteht, und höre nicht eher auf, zuzusetzen, bis die Flüssigkeit klar bleibt. Es wird hiezu ein bedeutender Ueberschufs erfordert. (Vergl. auch Morphiumbereitung S. 1188.) Das kohlensaure Natron gewinnt man wieder durch Verdampfen der Mutterlauge, Kristallisiren und Glühen des Salzes. Hiebei wird bei Anwendung von Schwefelsäure durch die gebildete Kohle von der anhängenden Lauge etwas Schwefelnatrium gebildet, was wohl der unmittelbaren Anwendung des kohlenhaltigen Salzes zu einer neuen Arbeit nichts schadet. Uebrigens kann man es auch mittelst kohlensaurem Kali u. s. w. reinigen. Den Niederschlag reinige man von anhängender Lauge durch Pressen und Waschen mit wenig Wasser, trockne und zerreibe ihn und behandle ihn mit dem 5—6fachen Gewicht Alkohol von 80—90 Procent Gehalt, bei gewöhnlicher Temperatur, und erschöpfe das Ungelöste mit neuen Mengen Weingeist, bis dieser nichts mehr auszieht. Ist der Auszug gefärbt, was bei pünktlicher Arbeit und guter Königschina nur in geringem Grade der Fall seyn wird, so digerire man ihn mit etwas gereinigter Thierkohle oder Blutlaugenkohle, bis er farblos ist; ziehe dann den Weingeist bis auf $\frac{1}{4}$ oder weniger ab, und lasse erkalten. Kristallisirt etwas Cinchonin heraus, so giefse man die klare Lösung davon ab; ist auch Chinin als eine harzähnliche Masse niedergefallen, so nehme man dieses mit wässerigem Weingeist auf, versetze die sämmtliche Lösung mit etwas Wasser und ziehe allen Weingeist ab. Beim Erkalten bleibt Chinin-Hydrat als eine gelbliche, harzähnliche, zähe Masse zurück. Um den letzten Antheil Cinchonin zu entfernen, behandelt man es wiederholt mit reinem Aether, so lange dieser etwas aufnimmt, und zieht den Aether vom klaren Auszug ab. Zum pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch ist diese letzte Reinigung unnöthig. Verlangt man es in Kristallen, so trockne man es in gelinder Wärme, über dem Wasserbad, bis es keinen Verlust mehr erleidet, löse es in absolutem Alkohol und überlasse die Lösung an trockener Luft der freiwilligen Verdunstung, oder verdampfe unter der Luftpumpe. Beim Verdampfen der vom Chinin getrennten dunkelbraunen Lauge sondert sich noch ein wenig sehr unreines Chinin aus, und aus der unkristallisirbaren Mutterlauge erhält man durch Behandeln des zur Trockne verdampften Rückstandes mit Alkohol wohl auch noch ein wenig sogenanntes *Chinoidin*. Man benutzt sie ferner zur Darstellung der Chinasäure, indem man diese an Kalk bindet und weiter nach S. 918 ff. reinigt. Gewöhnlich fällt man den sauren Chinaauszug mit Kalkhydrat (hiebei ist salzsäurehaltiges Wasser dem schwefelsäurehaltigen zum Ausziehen der China vorzuziehen), welches, mit Wasser zu dünnem Brei angerührt, unter beständigem Umrühren zugesetzt wird. Man mufs ebenfalls einen Ueberschufs, etwa $\frac{1}{20}$ der angewendeten China, (*Henry* schlägt $\frac{1}{8}$ vor) zusetzen. Der kalkhaltige Niederschlag wird durch Pressen und Waschen gereinigt, mit Alkohol aus-

gezogen und mit dem geistigen Auszug weiter wie oben angegeben verfahren. Die Ausbeute ist hier meistens geringer, weil Chinin in der wässerigen Flüssigkeit gelöst bleibt, welches nur schwierig zum Theil durch Saturiren derselben mit einer Säure, Concentriren durch Verdampfen, Fällen mit einem Alkali und Reinigen des Niederschlags auf die angeführte Weise erhalten werden kann. — *Hermann* befeuchtet 50 Theile feingepulverte Königschina mit 15 Theilen concentrirter Salzsäure, und läfst das Gemenge 4 Wochen an der Luft liegen, dann vertheilt er es in Glaskolben oder hölzernen Bottichen in 8 gleiche Theile und laugt mit Wasser in der Art aus, dafs die von der ersten Portion abgegossene Flüssigkeit auf die 2te, diese auf die 3te und so fort auf die 8te gegossen wird. Diese Operation wird wiederholt, bis die Flüssigkeit in der 8ten Flasche 6 p. c. fester Theile am Areometer zeigt. Die spätern Auswaschungen werden besonders gesammelt, bis sie nicht mehr sauer reagiren, dann alle mit $1/2$ Theil in Wasser gelöstem salzsaurem Zinnoxidul versetzt, filtrirt und ausgelaugt, so lange die Flüssigkeit bitter schmeckt; hierauf mit kohlensaurem Kali gefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Die rückständige China wird wieder gemahlen, mit den zuerst erhaltenen stärkern Auszügen gewaschen und die Operation wie angezeigt noch 2- bis 3mal wiederholt; bei diesen letztern bedarf man aber nur halb so viel oder weniger Zinnsalz. (Magazin für Pharmacie Bd. 25. Hft. 3. S. 71.) — Vortheilhaft kann man auch zur Darstellung des Chinins (und Cinchonins) die gelbe China (China flava dura et fibrosa) anwenden. Man erschöpft diese mit schwefelsäurehaltigem (oder salzsäurehaltigem) Wasser wie angeführt, filtrirt, setzt kohlensaures Natron oder Kalkmilch zu, behandelt den gewaschenen Niederschlag mit kochendem Alkohol und verfährt wie oben angegeben wurde. Beim Abdestilliren des Weingeistes bis auf $1/3$ oder mehr, je nach seiner Stärke, und Erkaltenlassen kristallisirt hier immer ein grofser Theil Cinchonin heraus. Liefert die Flüssigkeit beim fernern Verdampfen noch mehr Kristalle, so dampft man weiter ab, zuletzt fällt (etwas cinchoninhaltiges) Chinin als eine harzige Masse nieder, welche auf die angeführte Art gereinigt wird. Zur Trennung des Cinchonins von Chinin kann man auch den Niederschlag mit Schwefelsäure genau saturiren und kristallisiren lassen; anfangs schiefst nur schwefelsaures Chinin an und die Mutterlauge enthält vorzüglich schwefelsaures Cinchonin. Beide Salze werden nun wie angeführt zerlegt und gereinigt. Bei diesen Arbeiten erhält man oft in der Mutterlauge viel sogenanntes Chinoidin, welches nach S. 1185 weiter gereinigt wird. — Da die Chinarinden oft sehr ungleich an Alkaligehalt sind, so ist es zweckmäfsig, sie vorher hierauf zu prüfen. Man verfährt am einfachsten nach der zuerst angegebenen Bereitungs-Methode; erschöpft etwa 1 Unze mit säurehaltendem Wasser, verdampft den Auszug bis auf etwa 4 Unzen, filtrirt, fällt mit überschüssigem kohlensauren Natron, zieht den Niederschlag vollständig mit Alkohol aus und verfährt weiter wie angezeigt; oder bindet das Chinin an Schwefelsäure, die aber *nicht* vorherrschen darf, und verdampft in *gelindester* Wärme. Gute Königschina wird gegen 4—5 Procent, auch mehr Salz geben, gelbe China fast 2 Procent Chinin- und Cinchonin-Salz. Es versteht sich, dafs man bei solchen Versuchen im Kleinen *sehr pünktlich* arbeiten mufs, sonst erhält man ein falsches Resultat. (Vergl. über Prüfung der Chinarinden auch Annalen der Pharmacie Bd. 3. S. 12. und *Duflos* in *Schweigger-Seidel's* Journal Bd. 62. S. 310.) — *Berzelius* schlägt vor, den Chinaauszug mit Gallusaufgufs zu fällen, den gewaschenen Niederschlag in Weingeist zu lösen, mit essigsaurem Bleioxid zu fällen, die durch Hydrothionsäure von Blei befreite Lösung mit einem Alkali nie-

derzuschlagen, und weiter wie angegeben zu verfahren. — Auf diese Art könnten vielleicht die meisten organischen Alkalien dargestellt werden.

*Erklärung:* Chinin ist in der China an Chinasäure (zum Theil auch an Chinaroth) gebunden, aber die Verbindung ist zum Theil leicht zerlegbar, beim Ausziehen mit Wasser bleibt leicht ein Theil basisch chinasaures Chinin (und die Verbindung desselben mit Farbstoff) zurück. Man setzt defshalb Säure zu, um ein lösliches Chininsalz zu erhalten. Alkalien zerlegen diese Verbindung und scheiden Chinin als in Wasser schwer löslich aus. Man setzt darum überschüssiges kohlensaures Natron zu, weil Chinin in dieser Flüssigkeit (fast) unlöslich ist, während viel färbende Substanz, welche die Lauge ganz dunkel macht, gelöst bleibt. Aehnlich wirkt der überschüssig zugesetzte Kalk oder Magnesia. Ein Theil Farbstoff (Chinaroth) fällt mit nieder. Beim Behandeln des trockenen Niederschlags mit Alkohol wird nur Chinin (und Cinchonin) ausgezogen, der Farbstoff bleibt fast ganz ungelöst zurück. Thierkohle schlägt den Rest nieder. Beim Abdestilliren des Weingeistes kristallisirt zuerst Cinchonin, wenn welches vorhanden, als schwerlöslich heraus, Chinin bleibt gelöst (s. u.). Die vollständige Trennung beider Alkalien durch Aether gründet sich auf die Löslichkeit des Chinins in demselben, während Cinchonin darin unlöslich ist. Schwefelsaures Chinin ist weit schwerer löslich als schwefelsaures Cinchonin; daher sich beide Salze durch Kristallisation zum Theil trennen lassen. Die übrige Scheidungsart ist wie bei den andern organischen Basen.

§. 219. Die *Eigenschaften* des Chinins sind: Es kristallisirt nach *Pelletier* aus seiner Lösung in fast *wasserfreiem* Weingeist beim freiwilligen Verdampfen, nach *J. L.* auch aus einer heifsen etwas *ammoniakhaltigen wässerigen* Lösung, in sehr feinen seidenartig glänzenden Nadeln, büschelförmig; gewöhnlich ist es nicht kristallisirt, sondern bildet nur eine poröse, schmutzig-weifse Masse, die zerrieben ein weifses Pulver giebt. Alkalien schlagen es aus seinen sauren Auflösungen in weifsen käsigen Flocken nieder. Diese Flocken, so wie das kristallisirte Chinin, sind ein *Hydrat.* Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, Nichtleiter der Elektricität, geruchlos, schmeckt sehr bitter, schmilzt leicht in der Hitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden harzähnlichen Masse erstarrt; läfst bei anhaltendem Erhitzen im Wasserbad sein Wasser fahren und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unverändert. (Im luftleeren Raume über Feuer geschmolzen, nimmt es beim langsamen Erkalten auch eine kristallinische Textur an.) Das lufttrockene Chinin verliert bei 120° 14,2 p. c. = 3 At. Wasser. — In rascher Hitze wird es zerstört; entwickelt in trockener Destillation Ammoniak, und verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme. — In Wasser ist Chinin schwer löslich; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es gegen 400, in der Kochhitze etwa 250 Theile. Die Lösung reagirt alkalisch, concentrirte Lösungen von Alkalien fällen daraus Chinin, Iodtinktur trübt sie braun, salpetersaures Quecksilberoxid und Silbersolution trüben sie weifs, Goldauflösung gelblichweifs und Platinauflösung gelblich, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt

sie schön grün, *Duflos;* Gallustinktur fällt sie stark weifs. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen Chinin in der Kälte ohne Färbung auf; beim Erhitzen färbt sich die schwefelsaure Mischung erst *roth*, dann schwarz. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, 1 Theil bedarf in der Kochhitze nur 2 Theile, beim Erkalten bleibt die Lösung klar, sie schmeckt sehr bitter und reagirt bedeutend alkalisch. Auch in Aether ist es ziemlich löslich; 1 Theil bedarf gegen 60 Theile bei gewöhnlicher Temperatur.

§. 220. Mit Säuren bildet das Chinin die *Chininsalze*. Diese sind neutral und sauer, meistens kristallisirbar, und etwas schwerer löslich in Wasser, als die Cinchoninsalze; in Weingeist sind sie leicht löslich, schmecken viel bitterer als die Cinchoninsalze. Die wässerigen Lösungen der Chininsalze verhalten sich gegen die oben genannten Reagentien wie die Lösung des Chinins. Im Sonnenlicht färben sich die Chininsalze zum Theil gelb und braun.

*Salzsaures Chinin, basisches.* Formel: $2\overset{+}{Ch}, Cl_2H_2$, 3aq. Durch Sättigen von Chinin und Salzsäure zu erhalten, wobei man jedoch sehr leicht eine harzartige Masse erhält. Nach *Winkler* stellt man es am besten dar, wenn man 480 Th. verwittertes schwefelsaures Chinin mit 139 Th. kristallisirtem Chlorbarium mischt, das Gemenge einige Zeit bei 40° mit Wasser digerirt, filtrirt und bei einer nicht über 40° gehenden Temperatur zur Kristallisation verdampft, wo das Salz beim Erkalten in weifsen perlmutterglänzenden Nadeln anschiefst. Es ist in Wasser etwas schwer löslich. Quecksilberchlorid fällt aus der Auflösung ein Doppelsalz, welches sich in weifsen käsigen Flocken abscheidet und beim Erhitzen leicht schmilzt. Wird eine Lösung des salzsauren Chinins oder eines andern Chininsalzes mit Salzsäure und Platinchlorid vermischt, so fällt ein Doppelsalz nieder, welches nach dem Trocknen als pomeranzengelbes kristallinisches Pulver erscheint. Es bedarf 1500 Th. kalten, aber nur 120 Th. kochenden Wassers zu seiner Lösung. Alkohol nimmt nur $^1/_{2000}$ seines Gewichtes davon auf. Es besteht aus 45,77 Platinchlorid und 54,23 salzsaurem Chinin (*J. L.*). Vernachlässigt man den Zusatz von Salzsäure bei der Fällung, so erhält man ein Gemisch von zwei Niederschlägen, wovon der eine weifs, der andere gelb ist.

Das *neutrale salzsaure Chinin* erhält man durch Sättigen von Chinin mit trockenem salzsaurem Gas. Es enthält genau die doppelte Menge Salzsäure wie das aus den neutralen Lösungen kristallisirte.

*Chlorsaures Chinin*, auf ähnliche Art wie salzsaures zu erhalten, kristallisirt in büschelförmig-vereinten sehr zarten Prismen, die in Wasser und Weingeist löslich sind. In gelinder Wärme schmelzen sie, beim Erkalten erstarrt das Salz zu einer durchsichtigen firnifsartigen Masse; in stärkerer Hitze explodirt es.

*Iodwasserstoffsaures Chinin, basisches.* Feine, zu Warzen vereinigte Kristalle (*Pelletier*). Das neutrale Salz, $\overset{+}{Ch} + I_2H_2$, kristallisirt in zarten gelben Blättern, es verliert bei 100° 7,35 p. c. Wasser.

*Iodsaures Chinin*, welches man durch Sättigen des Chinins mit wässeriger Iodsäure und Verdampfen erhält, kristallisirt in seidenartig glänzenden Nadeln, dem schwefelsauren Chinin (s. u.) ähnlich; ist ziemlich löslich in Wasser, die Lösung wird durch freie Iodsäure gefällt, indem

ein sehr schwer lösliches saures Salz sich bildet. Auch andere leicht lösliche Chininsalze werden durch überschüssige Iodsäure gefällt; *Serullas*. (Aehnlich verhalten sich die übrigen organischen Alkalien gegen Iodsäure; bis auf Morphin, welches sich ganz eigenthümlich verhält.) Beim Erhitzen oder durch den Schlag verpufft es. — Wird von *Serullas* als Arzneimittel vorgeschlagen.

*Schwefelsaures Chinin, basisches.* Formel: $2\overset{+}{Ch}, SO_3, 8aq$. Wird bei der Darstellung des Chinins durch Behandeln des Chinins mit Schwefelsäure erhalten. Man mufs einen Ueberschufs von Schwefelsäure vermeiden, sonst entsteht leicht lösliches neutrales Salz. Ein Paar Tropfen Alkali der Lauge zugesetzt, bewirkt dann schnell Kristallisation. Da das basisch schwefelsaure Chinin ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser ist, so läfst es sich leicht rein darstellen. Man kann entweder die geistige Lösung des nach §. 218 erhaltenen Chinins, von der der Weingeist gröfstentheils durch Destillation getrennt wurde, geradezu mit Schwefelsäure neutralisiren und, wenn die Flüssigkeit gefärbt ist, etwas (ungefähr $\frac{1}{40}$ der angewendeten China) gereinigte Thierkohle zusetzen, oder das ausgeschiedene Chinin mit dem 30fachen Gewicht Wasser erhitzen, mit Schwefelsäure neutralisiren, gereinigte Thierkohle zusetzen und kochendheifs filtriren; beim Erkalten des Filtrats kristallisirt der gröfste Theil schwefelsaures Chinin heraus; enthält die Flüssigkeit noch Weingeist, so entfernt man ihn durch freiwilliges Verdunsten. Das Salz reinigt man von der Mutterlauge durch vorsichtiges Abgiefsen, wäscht es wiederholt mit kaltem Wasser (was ohne bedeutenden Verlust geschehen kann), und trocknet es an freier Luft, aber im Schatten. Kürzer wird es durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, aber es hat dann nicht die schöne, lockere, zarte, kristallinische Beschaffenheit, sondern ein mehr pulveriges Ansehen, und mufs nochmals kristallisirt werden. Es versteht sich, dafs wenn die Lauge farblos ist oder durch Zinnsolution u. s. w. entfärbt wurde, der Zusatz von Kohle unnöthig ist. Auch kann aus guter Königschina, wenn der saure Auszug stark verdampft und dann filtrirt wurde, ehe er mit Alkalien behandelt wird, ohne Kohle ein Theil schwefelsaures Chinin durch Waschen mit Wasser blendendweifs erhalten werden. Sämmtliche Mutterlaugen und Abwaschflüssigkeiten werden verdampft und auf schwefelsaures Chinin benutzt, indem man sie wiederholt, wie angeführt, reinigt oder sie bei einer neuen Arbeit zusetzt. — *Guilbert* behandelt die China anfangs mit sehr verdünntem wässerigen Ammoniak, entzieht ihr damit die färbenden Theile, Fett, Harz u. s. w., und erhält dann mit Schwefelsäure direct aus derselben ein reines weifses Salz. Eben so kann man mit Aetzkali oder Natronlauge verfahren, wie neuerlich *Cassola* vorschreibt. Derselbe kocht 2 Theile Königschina mit 8 Theilen Wasser, welches $\frac{1}{108}$ Aetzkali oder $\frac{1}{54}$ kohlensaures Kali enthält, seiht durch, prefst und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser unter öfterm Pressen, bis die Flüssigkeit fast farblos erscheint; dann kocht er wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, scheidet die überschüssige Säure mit kohlensaurem Kalk ab, zersetzt das Filtrat mit einfach kohlensaurem Kali, löst den gewaschenen Niederschlag in Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt u. s. w. Auch ohne Anwendung von Alkohol erhält man auf diese Art reines schwefelsaures Chinin; doch soll die mit kohlensaurem Kali behandelte China nur einmal mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden (auf 2 Th. China 10 Th. Wasser und $\frac{1}{32}$ Schwefelsäure); das gefällte Chinin wird dann unmittelbar in verdünnter wässeriger Schwefelsäure aufgelöst, der Ueberschufs an Säure mit kohlensaurem Kalk entfernt, das Filtrat mit thierischer Kohle gekocht und heifs filtrirt. (Magazin für Pharmacie Bd. 25. Heft 3. S. 73.) Hiebei möchte jedoch ein Verlust an Chinin nicht zu vermeiden seyn. Die Anwendung von überschüssigem kohlensauren Natron zur Ausscheidung des Chinins ist wohl allen diesen, zum Theil unnöthig umständlichen, Methoden bei weitem vorzuziehen! — Ohne Anwendung von Alkohol läfst sich auch (jedoch nicht ohne Verlust) nach *Henry* und *Plisson*

schwefelsaures Chinin erhalten: Diese kochen Königschina mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzen dem Filtrat so lange frisch bereitetes, noch feuchtes Bleioxidhydrat zu, bis es neutral ist und nur wenig gefärbt erscheint; das klare Filtrat befreit man durch Schwefelsäure oder Hydrothionsäure von Blei, filtrirt, setzt Kalkmilch nur wenig im Ueberschufs zu, und neutralisirt den gewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure. In den bleihaltigen Niederschlägen ist noch Chinin enthalten, das durch Ausziehen mit Alkohol u. s. w. zu erhalten ist. Die Mutterlauge enthält reinen chinasauren Kalk und kann auf Chinasäure benutzt werden. (Magaz. für Pharmac. Bd. 19. S. 155. — Ueber *Winckler's* Vorschlag, die Chinaalkalien und deren Salze ohne Anwendung von Alkohol zu bereiten, siehe ebendaselbst S. 258.) — Die letzten Kristallisationen enthalten auch schwefelsaures Cinchonin, welches, als viel leichter in Wasser löslich, erst zuletzt kristallisirt, und die gefärbte unkristallisirbare Mutterlauge enthält sogenanntes *Chinoidin* (S. 1185). — Das basisch schwefelsaure Chinin bildet sehr feine, weifse, seidenglänzende, etwas biegsame Nadeln und zarte Blättchen, ist so leicht und locker wie Magnesia; schmeckt sehr bitter. Ist leicht schmelzbar; phosphorescirt bei 100° C. im Dunkeln durch Reiben. An trockener Luft verwittert es und verliert ³/₄ = 10,75 p. c. seines Kristallisationswassers. — Durch Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, erfordert nach *Baup* 740 Theile, leichter in heifsem, von welchem es 30 Theile bedarf. In Weingeist ist es leichter löslich, es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 60 Theile von 0,85 spec. Gewicht, in der Hitze weit weniger. Wenig löslich in Aether. — Wird es mit mehr Säure versetzt, so bildet es *einfach schwefelsaures Chinin*, das meistens in kleinen Nadeln anschiefst, die rectanguläre Säulen sind (*Geiger* erhielt es in langen, weifsen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln, feinem Asbest ähnlich). Dieses reagirt sauer, besteht aus 1 At. Chinin, 1 At. Schwefelsäure und 8 At. Wasser. Ist viel leichter in Wasser löslich, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur nur 11 Theile. In der Hitze schmilzt es in seinem Kristallwasser und verliert bei 100° 24,66 p. c. Wasser. Daher kristallisirt es schwierig und es mufs bei Bereitung des *einfach* schwefelsauren Chinins ein Ueberschufs an Säure vermieden werden. — Concentrirte freie Schwefelsäure zerstört beide Salze leicht, färbt sie in der Hitze roth und verkohlt sie. (Selbst das Sonnenlicht bräunt reines schwefelsaures Chinin; *Leverköhn*.) Auch aus dem Grunde darf bei Bereitung des einfach schwefelsauren Chinins keine Säure vorherrschen. — Ueber Verfälschung dieses Salzes s. u. — Wird jetzt am meisten als Arzneimittel, in Pulverform mit Zucker u. s. w. verordnet.

*Unterschwefelsaures Chinin* erhält man durch wechselseitige Zersetzung von neutralem schwefelsauren Chinin mit unterschwefelsaurem Baryt. Es kristallisirt leicht und ist in Wasser schwerer löslich als das schwefelsaure Salz.

*Phosphorsaures Chinin* kristallisirt in farblosdurchsichtigen, perlmutterglänzenden Nadeln; ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Wird neuerlichst als Arzneimittel gegen Wechselfieber u. s. w. sehr angerühmt und selbst schwefelsaurem Chinin vorgezogen.

*Blausaures Eisenoxidul-Chinin, eisenblausaures Chinin*, durch Zerlegen des schwefelsauren Chinins mit blausaurem Eisenoxidul-Kali, Behandeln des unreinen Salzes mit lauem Alkohol und Verdampfen der geistigen

Lösung zu erhalten, — kristallisirt in verworrenen, grünlichgelben Nadeln von sehr bitterm, zugleich der Blausäure ähnlichen Geschmack. Ist leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser, welches es besonders in der Hitze zerlegt. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Vergl. Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 206.)

*Kleesaures Chinin, basisches.* Formel: $2\overset{+}{Ch}, \overline{O}$, aq (*Regnault*). Bildet ein weifses, kristallinisches, schwerlösliches Pulver.

*Weinsteinsaures Chinin* ist dem kleesauren ähnlich, aber leichter löslich.

*Citronensaures Chinin*, durch Zerlegen des schwefelsauren Chinins mit saurem citronensauren Natron zu erhalten, — kristallisirt in Nadeln von bitterm Geschmack, ist schwerlöslich in Wasser. — Wird in Italien als Arzneimittel gebraucht. (Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 208.)

*Chinasaures Chinin*, welches nach *Henry* und *Plisson* aufser durch unmittelbares Sättigen des Chinins mit reiner Chinasäure auch unmittelbar aus einer vorzüglich Chinin haltenden China erhalten wird; indem man das wässerige Decoct zur Syrupsdicke verdampft, in dem 3fachen Gewicht kaltem Wasser löst, filtrirt, zur Hälfte verdampft und bis fast zur völligen Neutralisation mit kohlensaurem Kalk versetzt, dann vorsichtig bis zur Neutralität Bleioxidhydrat zusetzt, das Filtrat mit Hydrothionsäure vom Blei befreit, zur Syrupsdicke verdampft, mit Alkohol von 0,842 spec. Gewicht auszieht, den Weingeist vom Filtrat abzieht, und den Rückstand wiederholt mit Wasser und Weingeist behandelt, bis letzterer nichts mehr abscheidet, und das Salz zuletzt der freiwilligen Verdunstung überläfst. — Oder man zerlegt chinasauren Baryt mit schwefelsaurem Chinin, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Syrupsdicke, wo nach einigen Tagen das Salz anschiefst. Es kristallisirt schwierig in meistens warzenförmigen Krusten, zum Theil aus kleinen Nadeln bestehend; wird an der Luft trüb und zum Theil hornartig durchscheinend (im unreinen Zustande bildet es eine schmutzige gelblich grünliche Masse); ist leichtlöslich in Wasser, etwas schwerer löslich in starkem Weingeist; grünt Violensaft. Bei etwas vorwaltender Säure kristallisirt es leichter in Nadeln. — Wird als Arzneimittel vorgeschlagen.

*Essigsaures Chinin* kristallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser; verliert in der Wärme einen Theil Säure.

*Gallussaures Chinin* ist ein in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver, oder bildet durchsichtige Körner.

Die *Prüfung* auf die Reinheit des Chinins und der Chininsalze ergiebt sich aus den Eigenschaften. Sie müssen schön weifs seyn, sehr bitter schmecken, in der Hitze leicht schmelzen und unter Luftzutritt vollständig verbrennen. Die Kohle mufs zwar langsam, aber bei anhaltendem Glühen vollständig verschwinden. Man hat das schwefelsaure Chinin bis jetzt mit Gyps, Kreide, Magnesia, Boraxsäure, Zucker, Mannastoff, Talgsäure und Cinchonin verfälscht angetroffen. Die vier ersten geben sich beim Erhitzen zu erkennen, sie bleiben beim Verbrennen zurück, oder die drei ersten durch Behandeln mit Weingeist. Enthalten sie Boraxsäure, so wird der nach dem Verbrennen bleibende Rückstand, in Alkohol gelöst, diesem, angezündet, eine grüne Flamme ertheilen. Zucker und Mannastoff werden mit *kaltem* Wasser ausgezogen, und die Talgsäure giebt sich zu erkennen, wenn das verdächtige Chininsalz mit säurehaltendem Wasser behandelt wird, wo sie zurückbleibt. Stärkmehlgehalt würde sich durch die blaue Farbe mit Iodtinktur zu erkennen geben. Cinchoninhaltiges Chinin giebt sich zum Theil durch das Ansehen zu erkennen; es ist nicht so locker; die Kristalle des Cinchonins sind meistens dicker und härter. Durch Behandeln mit *schwachem* Weingeist entzieht man das Chinin, und Cinchonin bleibt gröfstentheils ungelöst. Auch durch Zerlegen der Salze, wenn

es schwefelsaures Cinchonin wäre, mit einem Alkali und Behandeln des Niederschlags mit Aether scheidet man Cinchonin, welches unlöslich in Aether ist, von Chinin ab. Concentrirte Schwefelsäure darf keine Chininverbindung in der Kälte röthen, sonst enthielte sie Salicin. (Vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 6. S. 78, Bd. 11. S. 36, Bd. 13. S. 71, Bd. 16. S. 60, Bd. 17. S. 72 u. 143, und vorzüglich *Schweinsberg*, Anleitung zur Prüfung des schwefelsauren Chinins, ebendas. Bd. 22. S. 137 ff.)

## *Cinchonin (Cinchonium).*

*Pelletier* und *Caventou* erkannten 1820 den schon 1811 von *Gomes* ziemlich rein dargestellten, eigenthümlichen, kristallisirbaren Stoff der braunen China für ein organisches Alkali, und lehrten dessen Darstellung. — Das Cinchonin findet sich vorwaltend in der grauen und braunen China; ferner, nebst mehr Chinin, in der rothen und gelben China, und in geringer Menge in der Königschina.

**§. 221.** Das Cinchonin wird ganz auf gleiche Weise wie Chinin erhalten. Man wählt am zweckmäfsigsten kräftige *graue* China (*China Huanuco*), auch die *rostfarbige* China (*China rubiginosa*) ist sehr reichhaltig an Cinchonin. Da Cinchonin schwerer löslich ist als Chinin, so mufs man die ziemlich feingepulverte Rinde mit säurehaltendem Wasser wiederholt kochend erschöpfen. Den concentrirten Auszug versetzt man übrigens wieder mit überschässigem kohlensauren Natron, so lange ein Niederschlag entsteht, oder versetzt ihn mit überschüssiger Kalkmilch und behandelt den durch Pressen und Waschen gereinigten Niederschlag mit starkem (90procentigem) Alkohol kochend, so lange dieser etwas aufnimmt, filtrirt heifs, wo beim Erkalten ein Theil Cinchonin herauskristallisirt, zieht etwa ⅔ Weingeist ab und läfst erkalten, wo wieder ein Theil Cinchonin herauskristallisirt; versetzt den Rest der Flüssigkeit mit etwas Wasser, und destillirt wieder den gröfsten Theil Weingeist ab. Die Flüssigkeit enthält jetzt nur noch Chinin und sogenanntes Chinoidin. Sämmtliches herauskristallisirte Cinchonin löst man kochend in *starkem* (90procentigem) Alkohol, entfärbt die Lösung nöthigen Falls mit gereinigter Thierkohle, und filtrirt heifs. Beim Erkalten kristallisirt reines Cinchonin heraus, und durch Verdampfen erhält man den Rest. Die gefärbte Mutterlauge, so wie die Abwaschflüssigkeiten sättige man mit Schwefelsäure, entfärbe sie mit Thierkohle und concentrire die Lösung, wo beim Erkalten etwas schwefelsaures Chinin anschiefst; zerlege das Flüssige mit einem Alkali, nehme den gewaschenen Niederschlag in kochendem Alkohol auf und lasse erkalten, wo man noch etwas Cinchonin erhält. Aus der Mutterlauge erhält man wieder Chinoidin. Auch kann man das Chinin mittelst Aether von Cinchonin trennen. Dieser löst ersteres auf und läfst letzteres ungelöst. — Nach *Stratingh* soll die China, anstatt mit reiner Schwefelsäure und Wasser, mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und Wasser in dem oben angeführten Verhältnifs (nämlich zu 1 Theil China 5 Theile Wasser mit $^1/_{100}$ Schwefelsäure und $^2/_{100}$ Salzsäure vermischt) ausgekocht und mit Kalk gefällt werden; dadurch wird der mit Alkohol zu behandelnde Niederschlag vermindert, weil der salzsaure Kalk in der Flüssigkeit gelöst bleibt. —

Oder man behandelt graue China 3mal mit Wasser, dem $^1/_{20}$ Salzsäure von 1,18 spec. Gew. zugesetzt wurde, wie eben angegeben, in steinernen oder gläsernen Gefäfsen (wobei die Flüssigkeit nur einige Stunden fast bis zum Siedpunkt erhitzt wird), und verfährt mit Kalkhydrat u. s. w. wie angegeben wurde, oder setzt den Auszügen $^1/_{20}$ der angewendeten China schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) zu, und versetzt sie, so lange ein Niederschlag entsteht, mit verdünntem wässerigen Aetzkali. Der Niederschlag wird wie oben angegeben behandelt, und überhaupt mit der Flüssigkeit u. s. w. auf ähnliche Art verfahren. Auch *Hermann* behandelt die China mit Salzsäure und Wasser auf die angeführte Art und verdampft die saure Flüssigkeit bis zu einem spec. Gewicht von 1,1091. *Wittstock* versetzt die Colatur vor dem Verdampfen mit etwas Kali (auf 6 Theile angewendeter Salzsäure 2 Theile), um die Säure zum Theil abzustumpfen, und verdampft bis auf 2 Theile Flüssigkeit von 1 Theil angewendeter China; dann wird filtrirt, wo viel unlöslich gewordenes Chinaroth u. s. w. zurückbleibt, und wie oben angegeben mit Kalk, Alkohol u. s. w. verfahren. (Aehnlich verfahren sie auch beim Ausziehen des Chinins.) Zur Reinigung des Cinchonins (und Chinins) versetzt *Hermann* den sauren bis auf 1,1091 verdampften Auszug mit Zinnsolution, bis er eine helle weingelbe Farbe angenommen hat, dann wird so lange Schwefelkalilösung zugesetzt, bis alles Zinn ausgeschieden ist. Der Auszug ist nach einigen Tagen fast wasserhell (hiebei ist aber ein Ueberschufs von Schwefelleberlösung zu vermeiden, weil sonst ein Theil oder alles Chinaalkali mit gefällt werden kann). Aus dem Filtrat schlägt *derselbe* das Cinchonin (und Chinin) mit Aetzkali nieder, und behandelt den wohlgewaschenen Niederschlag mit Alkohol u. s. w. — Ferner, man verfahre mit China, Schwefelsäure und Wasser wie angegeben; löse in dem klaren Auszug $^1/_{12}$ der angewendeten China Alaun, versetze denselben mit $^1/_4$ so viel als China genommen wurde, einfach kohlensaurem Kali in seinem 5fachen Gewichte Wasser gelöst, oder setze überhaupt so lange Kalilösung zu, als ein Niederschlag entsteht. Der ausgewaschene Niederschlag wird weiter wie oben behandelt. Wird von *Stratingh* als sehr vortheilhaft geschildert; die Behandlung mit Salzsäure u. s. w. möchte aber doch zweckmäfsiger seyn, und die vortheilhafteste ist doch wohl die zuerst angegebene Methode. — Auch aus ausgekochter China läfst sich noch Cinchonin erhalten, wenn dieselbe, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, mit warmem Wasser, dem $^1/_{200}$ Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt wurde, in der Realschen Presse ausgezogen wird, so lange das Durchlaufende bitter schmeckt. Oder wenn dieselbe mit schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure vermischtem Wasser digerirt wird. Den Auszug behandelt man auf die angegebene Art.

*Erklärung:* Wie bei Chinin. Das Cinchonin ist aber etwas schwieriger ausziehbar, daher mehr Hitze angewendet werden mufs. Auch ist es in kaltem Weingeist schwieriger löslich, deshalb kocht man es mit starkem, und da es leicht kristallisirt, so erhält man es leichter rein und frei von Chinin.

**§. 222.** Die *Eigenschaften* des Cinchonins sind: Es kristallisirt in ansehnlichen, wasserhell durchsichtigen, glänzenden, vierseitigen Prismen, oder feinen weifsen Nadeln, von stark lichtbrechender Kraft; ist geruchlos, fast geschmacklos, erst später entwickelt sich ein schwacher bitterer Chinageschmack (Unterschied von Chinin); luftbeständig, schmilzt etwas schwieriger als Chinin, verliert in der Wärme kein Wasser, und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig in weifsen Nebeln, die sich an kalte Orte in sehr lockern Flocken, oder in glänzenden Nadeln, der Benzoesäure ähnlich, anlegen, unter aromatischem Geruch (Unterschied von Chinin). Leicht wird

es aber hiebei und in stärkerer Hitze zum Theil unter ähnlichen Erscheinungen und Produkten wie Chinin zerlegt. An der Luft erhitzt verbrennt es auch mit heller Flamme, und die rückbleibende Kohle verglimmt langsam beim Glühen, ohne Rückstand zu lassen. — Es ist in kaltem Wasser kaum, und nur in 2500 Theilen kochendem löslich. Die kalte wässerige Lösung wird nur von Gallustinktur etwas getrübt, die übrigen bei wässeriger Chininlösung angeführten Reagentien wirken nicht darauf. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nicht lösend oder verändernd in der Kälte darauf, in der Hitze färbt es letztere braunroth, dann schwarz. Auch in kaltem, etwas wasserhaltendem Weingeist ist es schwer löslich, leichter in heifsem, noch leichter in absolutem Weingeist. Die Lösung schmeckt bitter nach China, und reagirt alkalisch; aus der heifsen concentrirten Lösung kristallisirt beim Erkalten ein grofser Theil mit Leichtigkeit heraus (Unterschied von Chinin). Das mit färbenden Theilen und Chinin vermengte Cinchonin ist auch in wässerigem Weingeist leicht löslich. In reinem Aether ist es unlöslich (Unterschied von Chinin).

§. 223. Säuren neutralisirt das Cinchonin auch vollständig, und bildet mit ihnen die *Cinchoninsalze.* Diese sind ebenfalls meistens kristallisirbar, in der Regel leichter löslich in Wasser und Weingeist als die analogen Chininsalze; unlöslich in Aether; schmecken sehr bitter, wie China. Iodtinktur bewirkt in der wässerigen Lösung braune Trübung, Quecksilber-, und Silber-Solution fällen sie nicht, Goldauflösung und Platinauflösung fällen sie gelb, die violette Lösung vom mineralischen Chamäleon färbt sie grün, *Duflos;* anorganische Alkalien und Gallustinktur fällen sie reichlich weifs. — Daher darf kein Cinchoninsalz mit diesen Substanzen gegeben werden.

*Salzsaures Cinchonin, basisches.* Formel: $2\overset{+}{Ci}, Cl_2 H_2$. Kristallisirt in ansehnlichen, durchsichtigen, seidenglänzenden, plattgedrückten, geschoben vierseitigen Säulen mit 3—4 Flächen zugeschärft, oder in ästig auseinanderlaufenden weifsen, glänzenden Nadeln. Ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sublimatlösung fällt die wässerige Lösung stark in weifsen käsigen Flocken, als ein Doppelsalz. Platinchlorid giebt mit salzsaurem Cinchonin ein gelbes kristallinisches Doppelsalz, welches nach *Duflos* 27,3 p. c. Platin enthält.

*Iodwasserstoffsaures Cinchonin, basisches.* Formel: $2\overset{+}{Ci}, I_2 H_2, 2aq$ (*Regnault*). Durchsichtige, perlmutterglänzende Nadeln, in heifsem Wasser leicht löslich und daraus kristallisirbar.

*Chlorsaures Cinchonin* kristallisirt in schönen glänzendweifsen, voluminösen, büschelförmig-vereinten Nadeln. Verhält sich sonst dem chlorsauren Chinin ähnlich.

*Iodsaures Cinchonin.* Formel: $2\overset{+}{Ci}, I_2 O_5, H_2O$. Bildet sehr feine, büschelförmig-vereinigte, weifse, asbestglänzende Prismen. Verhält sich sonst wie iodsaures Chinin.

*Schwefelsaures Cinchonin, basisches.* Formel: $2\overset{+}{Ci}, SO_3, 3aq$ (*Regnault*). Dessen Bereitung kommt zum Theil bei der Darstellung des Cinchonins vor. Man versetzt nämlich sämmtliches, durch Alkohol erhaltene unreine Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure, wie dort angegeben wurde, und vermeidet vorzüglich einen Ueberschufs derselben; kristallisirt und reinigt es wie dort erwähnt. Oder man löst reines Cinchonin unmittelbar in verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Neutralität auf, und kristallisirt das Salz durch Verdampfen. — Dasselbe kristallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden, kurzen, rhomboidischen Säulen, öfter auch in unregelmäfsigen, weifsen, glänzenden Blättern; ist luftbeständig, schmeckt bitter, wie graue oder braune China, jedoch stärker. Schmilzt etwas über der Kochhitze des Wassers, und wird in höherer Temperatur zerstört. Verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Ist ziemlich löslich in Wasser, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 54 Theile; leicht löslich in Weingeist, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur $6\frac{1}{2}$ Theile von 0,85 spec. Gewicht und $11\frac{1}{2}$ Theile absoluten. Unlöslich in Aether. — Mit mehr Schwefelsäure entsteht *einfach saures Salz.* Dieses kristallisirt in farblosdurchsichtigen, rhomboidischen Octaedern, und besteht aus 1 At. Cinchonin, 1 At. Schwefelsäure und 4 At. Kristallisationswasser. An trockener Luft verwittert es; ist sehr leichtlöslich, bedarf bei gewöhnlicher Temperatur nur die Hälfte Wasser und kaum sein gleiches Gewicht Alkohol zur Lösung. Concentrirte freie Schwefelsäure zerstört auch leicht das Cinchonin in der Wärme, indem sie es braunroth färbt, dann verkohlt; daher bei Bereitung dieses Salzes und des Cinchonins ebenfalls nie viel Schwefelsäure vorherrschen darf, weil diese beim Abdampfen leicht eine braunrothe Färbung bewirkt.

*Salpetersaures Cinchonin* ist nach der Formel $2\overset{+}{Ci}, N_2O_5, 3aq$ (*Regnault*) zusammengesetzt.

*Phosphorsaures Cinchonin* kristallisirt schwierig; bildet beim Verdampfen nur eine undurchsichtige Masse, welche in Berührung mit kaltem Wasser nach einigen Tagen eine kristallinische Textur annimmt. Ist leicht in Wasser löslich.

*Kleesaures Cinchonin* verhält sich wie kleesaures Chinin.

*Weinsteinsaures Cinchonin* eben so.

*Chinasaures Cinchonin,* wird wie chinasaures Chinin erhalten. Es kristallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die strahlenförmige Häufchen bilden, das etwas unreine kristallisirt schwierig in undeutlichen Körnern; schmeckt bitter und zugleich herb chinaartig; ist sehr leichtlöslich in Wasser, etwas weniger löslich in Weingeist. — Wird von *Henry* und *Plisson* als Arzneimittel vorgeschlagen.

*Essigsaures Cinchonin* reagirt gelöst immer sauer, und bildet beim gelinden Verdunsten, wobei es neutral wird, nur eine kristallinisch körnige und blätterig glänzende Masse. Wird durch Wasser partiell in saures und basisches Salz zerlegt.

*Gallussaures Cinchonin* ist dem gallussauren Chinin sehr ähnlich.

Die *Reinheit* des Cinchonins und seiner Salze erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Dasselbe mufs, so wie die angeführten Salze, leicht schmelzen, und sich beim Erhitzen an der Luft flammend entzünden, und, ohne einen Rückstand zu lassen, vollständig verbrennen. Die weitere Prüfung geschieht wie bei Chinin.

Jetzt wird vorzüglich auch das schwefelsaure Cinchonin als Arzneimittel angewendet, entweder in Pulverform, oder gelöst in Mixturen. Man vermeide, die oben angeführten Substanzen, welche es zerlegen, beizumischen. Ein empfindliches Reagens auf Chinin- und Cinchonin-Salze ist *Gallustinktur,* welche sie aus ihrer Lösung als einen graulichweifsen Niederschlag fällt (*gerbestoffhaltiges Chinin* und *Cinchonin*). Daher Gallus-

tinktur als ein Prüfungsmittel für die Güte der Chinarinden anzuwenden ist. Die wässerigen Auszüge müssen dadurch reichlich gefällt werden. *Gallussäure* fällt die Chinin- und Cinchonin-Salze nicht.

## *Chinoidin.*

So nennt *Sertürner* ein von ihm 1828 in der rothen und gelben (Königs?-) China entdecktes drittes (?) Alkali. Auch andere Chemiker glaubten schon früher in den braunen Mutterlaugen, woraus durch Kristallisation weder Chinin noch Cinchonin mehr erhalten werden kann, ein eigenthümliches Alkali zu erkennen. So beschrieb schon 1823 *Thiel* ein solches im Magazin für Pharmacie Bd. 2. S. 83, welches er aus brauner China erhielt als eine gelbe harzähnliche, sehr bittere, alkalische Substanz, welche mit Säuren *unkristallisirbare gefärbte* Salze liefert, die durch Thierkohle nicht entfärbt werden konnten. Auch *Bucholz, Sohn,* bemerkte alkalische Eigenschaften an der braunen harzähnlichen Substanz aus brauner China (*Trommsdorffs* n. Journ. der Pharmac. Bd. 6. St. 2. S. 94 ff.). *Pelletier* und *Caventou* beobachteten auch abweichende Eigenschaften an dem aus rother China erhaltenen Chinin; und *Gruner* will in China flava und China nova (?, wahrscheinlich auch eine Art Ch. flava!) 2 neue Alkalien gefunden haben, welche sich nach seinen Angaben durch beträchtliche Sättigungscapacität auszeichnen (*Brandes* Archiv Bd. 12. S. 156). Diese Angaben vermehrten die Wahrscheinlichkeit der Existenz von mehr als 2 Alkalien in den Chinaarten. Indessen gelang es *Geiger* bereits 1824 das *Thiel'sche* Alkali durch Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Bleizucker im Ueberschufs, Digeriren, Filtriren, Behandeln des Filtrats mit Hydrothionsäure, wieder Digeriren und Filtriren und Digeriren des Filtrats mit Thierkohle, oder geradezu Versetzen der schwefelsauren Lösung mit überschüssigem Bleizucker, Digeriren, Filtriren und Behandeln des Filtrats mit Thierkohle, welche neben Farbstoff auch alles Blei fällte, dann Fällen des Filtrats mit Aetzammoniak, Kali oder Natron, und Behandeln des Niederschlags mit Aether; ferner Behandeln des bleihaltigen Niederschlags mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs und Behandeln des Rückstandes mit Aether, in Chinin, Cinchonin und zweierlei Harze, ein gelbes, in Aether lösliches, und ein braunes, in Aether unlösliches zu zerlegen. (Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 44.) In neuerer Zeit haben auch *Henry* und *Delondre*, so wie *Guibourt*, das *Sertürner'sche* Chinoidin in Cinchonin, Chinin und ein gelbes Harz zerlegt (Journ. de pharmac., Mars 1830. p. 144. und Journ. de chim. medicale, Juin 1830. p. 353). — Obgleich nun diese Versuche die Wahrscheinlichkeit des Daseyns von einem dritten Alkali in den Chinarinden sehr vermindern, so ist dessen Existenz damit doch nicht ganz widerlegt, da die Versuche nicht quantitativ angestellt wurden und das dritte Alkali vielleicht der Beobachtung entging oder sich mit den beiden andern verband. Wenigstens ist die starke Sättigungscapacität des aus den Mutterlaugen erhaltenen gefärbten sogenannten Chinoidins (s. u.) bemerkenswerth, und erst weitere Versuche müssen über dessen Existenz oder Nichtexistenz entscheiden. — Da das sogenannte Chinoidin auch als Arzneimittel gebraucht wird, so theilen wir hier dessen Bereitungsart mit. *Sertürner* giebt dazu folgende Vorschrift: 20 Pfund gepulverte gelbe (Königs?-) China rühre man mit Wasser zu dünnem Brei an, setze so viel Aetzkalilauge zu, dafs die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, koche ¼ Stunde, presse nach dem Erkalten und wasche das Pulver mit kaltem Wasser; wiederhole diese Operation nochmals, um die färbenden Theile möglichst zu entfernen, koche die so behandelte Rinde mit dem 16fachen Gewicht Wasser, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, dafs die Flüssigkeit sauer reagirt, kolire und presse schnell aus, und wiederhole diese Operation 2mal. Sämmtliche vereinigte Auszüge erwärme man und versetze sie so lange mit Kreide, als Brausen erfolgt, gebe noch etwa $^1/_{10}$ der verwendeten Kreide mehr hinzu, versetze sie mit aus Eisenvitriol

mittelst Aetzkali frischgefälltem Eisenoxidul, etwa ½ Unze in Breiform auf 1 Pfund China, lasse ablagern und filtrire; versetze das Filtrat mit geschlagenem Eiweifs aus 30—40 Eiern, erhitze zum Sieden und filtrire nach dem Erkalten. Ist die Flüssigkeit nicht klar, so mufs sie nochmals mit etwas Eiweifs aufgekocht werden. Dann fällt man die helle Flüssigkeit mit Aetzkali, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser wohl aus, löst ihn noch feucht in mit 5 Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, so dafs diese nur wenig vorherrscht, filtrirt vom Gyps ab, neutralisirt mit Kreide, nach einigen Tagen kristallisirt schwefelsaures Chinin heraus, giefst hierauf die Mutterlauge ab, wäscht das Chininsalz einigemal mit wenig destillirtem Wasser, welches nur das leichtlösliche schwefelsaure Chinoidin (?) aufnimmt, fällt die Lösung mit Aetzkali, trocknet den Niederschlag an der Luft (nicht in der Wärme), löst ihn in Alkohol auf, um färbende Theile u. s. w. zu entfernen, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, versetzt sie mit einigen Pfunden destillirtem Wasser, zieht den Weingeist vollständig ab, filtrirt nach einiger Zeit kalt, verdünnt mit viel Wasser und fällt wieder mit Aetzkali. — Bei Bereitung des Chinins und Cinchonins, so wie deren Salze, besonders bei Bereitung des schwefelsauren Chinins, erhält man zuletzt immer mehr oder weniger gefärbte, unkristallisirbare Mutterlauge. Diese wird entweder blos verdampft und als sogenanntes Chinoidin in den Handel gebracht; besser und allein zulässig ist es aber, das Chinoidin daraus mittelst Alkalien zu fällen, und den Niederschlag so viel als möglich zu reinigen. — *Koch* verdünnt die Mutterlauge, woraus schwefelsaures Chinin herauskristallisirt ist, mit Wasser, bis keine Trübung mehr entsteht (es fällt viel dunkelbraune harzige Masse heraus), schlägt das Chinoidin mit einem Alkali nieder, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in der geringsten Menge Weingeist, wo unreines Cinchonin zurückbleibt, filtrirt, zieht den Weingeist vom klaren Filtrat ab und trocknet die rückständige Masse im Wasserbad, bis sie keine Feuchtigkeit mehr verliert, und beim Erkalten leicht zerreiblich ist. — Die *Eigenschaften* der so erhaltenen Substanz sind: Es ist eine braune harzglänzende, in dünnen Lamellen durchscheinende, dem Colophonium ähnliche, trockene, spröde Masse, die ein schmutzig gelbbraunes Pulver giebt; nach *Sertürner* ist sie gelblich durchscheinend. Beim Fällen erscheint sie in weifsen Flocken, die gerne zusammenkleben; geruchlos, schmeckt sehr bitter, wie Chinin; leicht schmelzbar in der Hitze, nicht flüchtig; verbrennt, an der Luft erhitzt, ohne Rückstand zu lassen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heifsem schmilzt es zu balsamartigen Tropfen, löst sich etwas mehr, die Lösung schmeckt bitter, reagirt alkalisch und zeigt überhaupt ganz gleiche Reactionen wie die wässerige Lösung des Chinins. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, Aether trübt die alkoholische Lösung weifslich und scheidet schwarzbraune Flocken aus. In Aether ist es nur theilweise löslich, die Lösung ist gelblich (vergl. die Reinigung des *Thiel'schen* Produkts). — Säuren neutralisirt es vollständig und bildet damit *unkristallisirbare* braune, klebende, extractartige, sehr bitter schmeckende, in Wasser und Weingeist leichtlösliche Verbindungen. Nach *Koch* sättigen 128 Theile scharf getrocknetes Chinoidin 20 Theile concentrirte Schwefelsäure, und von durch Ausziehen mit Aether erhaltenem erforderten 20 Theile Schwefelsäure nur 120 Theile. Die Sättigungscapacität des Chinoidins überträfe demnach die des Cinchonins. Auch *Sertürner* behauptet, dafs sein Chinoidin eine weit gröfsere Sättigungscapacität besitze als Chinin und Cinchonin (?). Doch müssen dieses erst genauere Versuche entscheiden. — In jedem Fall ist das auf diese Art (und wohl auch das nach *Sertürner*) bereitete Präparat kein reines Produkt, und enthält immer noch Chinin, Cinchonin und Harz, oder besteht ganz daraus? worüber nur fortgesetzte Versuche entscheiden können. — Die *Prüfung* dieser Substanz ist darum auch schwierig. Das ziemlich hellbraune glänzende Ansehen, der starke und rein bittere Geschmack, die Luftbeständigkeit, vollkommenes Verbrennen ohne Rückstand beim Erhitzen, die Unlöslichkeit in kaltem Wasser, leichte und vollständige Lös-

lichkeit in Weingeist und wässerigen Säuren, und die beträchtliche Sättigungscapacität zeugen für dessen Güte! Schwarzbraunes, klebriges Chinoidin, das theilweise in Wasser löslich ist, einen fremdartigen Geschmack besitzt und beim Verbrennen Asche hinterläfst, ist zu verwerfen. — Man wendet das Chinoidin jetzo ziemlich häufig, so wie Chinin, an und wiederholte ärztliche Beobachtungen bestätigten dessen Wirksamkeit als Fiebervertreibendes Mittel. Es soll dem schwefelsauren Chinin nicht nachstehen. Ja *Sertürner* behauptet, das nach seiner Methode dargestellte wirke noch 20mal kräftiger als Chinin!? Er nennt es einen wahren Fiebertödter (*dessen* Zeitschrift über die neuesten Entdeckungen in der Physik, Chemie, Heilkunde u. s. w. Bd. 3. Hft. 2. S. 269). Indessen sind Versuche mit einem so zusammengesetzten unsichern Mittel, bevor die Chemie über dessen Eigenthümlichkeit entschieden hat, nur mit Einschränkung zu gestatten.

## *Aricin, Cusco-Cinchonin.*

Von *Pelletier* und *Coriol* 1828 in der *Cusco-China, Aricarinde* (Magaz. für Pharmac. Bd. 29. S. 261. u. Bd. 30. S. 177) gefunden. — Wird ganz auf gleiche Weise wie Cinchonin aus dieser Rinde erhalten. — Die *Eigenschaften* des Aricins sind denen des Cinchonins zum Theil sehr ähnlich. Es kristallisirt wie dieses in weifsen durchscheinenden glänzenden Nadeln, ist anfangs geschmacklos, später entwickelt sich aber ein bitterer und zugleich erwärmend herber Geschmack; luftbeständig, leicht schmelzbar, nicht flüchtig; wird durch Hitze zerstört (Unterschied von Cinchonin). — *Pelletier* nimmt an, gestützt auf seine Analyse des Aricins (S. 1162), dafs Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in allen 3 China-Alkalien gleich sey und sie nur durch den Sauerstoffgehalt unterschieden seyen. In Cinchonin ist 1 At., in Chinin 2 und in Aricin 3 At. Sauerstoff. Also wären alle 3 nur verschiedene Oxide eines und desselben stickstoffhaltigen Radikals!? (Vergl. Annalen der Pharmacie Bd. 6. S. 23.) — In Wasser ist Aricin unlöslich, aber leichter löslich in Weingeist als Cinchonin, und auch in Aether löslich (Unterschied von Cinchonin). *Concentrirte Salpetersäure färbt Aricin dunkelgrün* (reines Chinin und Cinchonin verbinden sich damit ohne Färbung), auch wenig verdünnte Salpetersäure färbt es noch grün, sehr verdünnte Salpetersäure löst es ohne Färbung auf. (Der wässerige Auszug der Aricarinde wird von Salpetersäure *schwärzlich* gefärbt.) — Die *Aricinsalze* schmecken sehr bitter, sind in der Regel leichtlöslich in Wasser und Weingeist, aber unlöslich in Aether. *Neutrales* (vielmehr *basisches*) *schwefelsaures Aricin* bildet beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung und Austrocknen eine hornartig durchscheinende Masse, ohne Kristalle; *die concentrirte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weifslichen zitternden Gallerte.* In kochendem Weingeist gelöst kristallisirt es aber beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln, dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlich. Das *saure (einfach-) schwefelsaure Aricin* kristallisirt aber in glänzenden Nadeln. — Ueber die Wirkung des Aricins ist nichts bekannt. Wahrscheinlich wirkt es auch fieberwidrig! — Das kristallisirte schwefelsaure Aricin kann mit schwefelsaurem Chinin verwechselt werden. Die eigenthümliche Reaction der Salpetersäure auf ersteres lassen beide leicht unterscheiden.

## *Pitoyin.*

Nach *Peretti* in der *China Pitoya* enthalten. Das wässerige Extract der Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher gerbsaures Pitoyin löst. Aus dem Rückstand zieht Wasser reines Pitoyin aus. Für sich schmeckt es nicht bitter, sondern nur in Verbindung mit Säuren. Es schmilzt etwas über 100° und läfst sich zum Theil unverändert in feinen Nadeln sublimirt erhalten. Das

schwefelsaure Salz kristallisirt in fächerförmig-gruppirten Prismen, welche 4 p. c. Säure und 96 p. c. Basis enthalten. Das essigsaure Salz kristallisirt nicht.

In der *Carthagena-China* fand *Gruner* eine Pflanzenbasis, die in feinen Nadeln kristallisirbar und geschmacklos ist. Sie löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Mit Schwefelsäure giebt sie ein in vierseitigen Nadeln kristallisirendes Salz von bitterm Geschmack nach Aloe. 100 Th. dieser Basis neutralisiren 14,69 Schwefelsäure. Nach Andern besitzt diese Basis die chemischen, aber nicht die medicinischen Eigenschaften des Chinins.

Eine andere Pflanzenbasis fand *Gruner* in der *China nova*, von welcher 100 Theile 12,3 Schwefelsäure zu ihrer Sättigung bedürfen.

Nach *Mill* enthält die von *Mutis* mit *China blanca* benannte Rinde, die von *Cinchona ovifolia* oder *macrocarpa* stammt, eine von ihm mit *Blanchinin* bezeichnete organische Basis.

## d) *In den Papaveraceen vorkommende Basen.*

### *Morphin (Morphium).*

Die Entdeckung des Morphins s. o. S. 1159. Dasselbe kannte man im unreinen Zustande als *Magisterium Opii* bereits im 17ten Jahrhundert. — Es findet sich im Opium und dem Milchsaft des bei uns wachsenden Mohns (Papaver somniferum, orientale, wahrscheinlich auch in andern Papaverarten).

§. 224. Man erhält das Morphin auf sehr verschiedene Weise aus dem Opium. Die einfachste Art ist, das Opium zunächst mit reinem *kalten Wasser* zu behandeln. Nach *Merck* wird in kleine Stücke geschnittenes Opium wiederholt (4mal) mit kaltem Wasser ausgezogen, bis es erschöpft ist. Sämmtliche Auszüge verdampft man in gelinder Wärme bis zur starken Syrupdicke, versetzt die Flüssigkeit noch warm mit einem bedeutenden Ueberschufs von gepulvertem kohlensauren Natron, so lange noch Ammoniakentwickelung erfolgt, und läfst erkalten; sammelt nach 24 Stunden den Niederschlag, wäscht ihn so lange mit *kaltem* Wasser, als dieses stark gefärbt wird; trocknet ihn und behandelt den trockenen zerriebenen Niederschlag *kalt* mit Weingeist von 0,85 spec. Gew., trocknet ihn wieder und behandelt ihn jetzt kalt mit *sehr verdünnter* Essigsäure, so lange diese etwas aufnimmt, mit der Vorsicht jedoch, immer nur *wenig* neue Säure zuzusetzen und jedesmal abzuwarten, bis die Flüssigkeit neutralisirt ist, ehe man wieder zusetzt, so dafs sie auch zuletzt nur sehr schwach sauer reagirt, filtrirt dann durch ein Kohlenfilter und schlägt aus dem wasserhellen Filtrat das Morphin mit Ammoniak nieder (wobei ein Ueberschufs zu vermeiden ist), löst den gewaschenen Niederschlag in heifsem Weingeist auf und läfst erkalten, wo Morphin herauskristallisirt; durch Verdampfen der geistigen Lösung erhält man den Rest. — Nach *Mohr* wird das rohe, zerschnittene Opium mit der dreifachen Menge Wasser macerirt und jedesmal scharf ausgeprefst; drei bis

vier Auszüge sind genügend. Man giefst diese in einen Kalkbrei, der an Kalk ungefähr ein ¼—⅙ des Opiums enthält, und kocht die Mischung während einigen Minuten. Wird der Kalkbrei in die Auszüge gegossen, so setzt sich an den Wänden eine zusammenbackende Masse an, welche sich schwierig löst. Das Morphin wird nämlich von dem Kalke zuerst gefällt, ehe es sich im Ueberschufs löst. Die Farbstoffe werden zum gröfsten Theil, das Narcotin vollständig durch den Kalk gefällt. Man giefst die dunkel weingelb gefärbte Flüssigkeit durch Leinen, wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser und prefst ihn aus. Die Flüssigkeit wird eingedampft, bis sie nicht mehr als das doppelte Gewicht des angewandten Opiums beträgt, durch Papier filtrirt, zum Kochen erhitzt und derselben für jedes Pfund Opium eine Unze Salmiakpulver zugesetzt. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so entsteht sogleich eine Fällung, ist sie weniger concentrirt, so kristallisirt das Morphin gewöhnlich erst nach einiger Zeit, beim ersten Schütteln oder Umrühren aber dann fast auf einmal, und füllt die Hälfte der Flüssigkeit als feine Kristallnadeln. Durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Kalkmilch und nochmaliges Niederschlagen mit Ammoniak wird es rein erhalten. — Im Kleinen, und um das Opium auf Morphingehalt zu prüfen, kann man nach *Merck* etwa ½ Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen, filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämmtliche filtrirte Auszüge, denen man 2 Drachmen kohlensaures Natron zugesetzt hat, zur Trockne verdunsten, die braune Masse mit kaltem Wasser aufweichen, in einem schmalen Cylinderglas decantiren, den Rückstand nochmals mit etwas Wasser waschen, dann mit 1 Unze kaltem Weingeist von 0,85 spec. Gew. eine Stunde in Berührung lassen, alles auf ein Filter bringen, noch mit Weingeist waschen, den Niederschlag trocknen, in einem Gemische von ½ Unze destillirtem Essig und eben so viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter filtriren und nochmals mit ½ Unze von derselben sauren Mischung nachwaschen, dann das Filtrat in einem Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberschufs versetzen und hiebei die Wände des Gefäfses mit einem Glasstab stark reiben, wo Morphin niederfällt, das man nach 12 Stunden sammelt, trocknet und wiegt. Von gutem Opium mufs man auf diese Art 30 bis 40 Gran reines Morphin erhalten. — *Duflos* zieht Opium mit kaltem Wasser vollständig aus, versetzt den Auszug mit ⅛ gepulvertem doppelt kohlensauren Kali, filtrirt, erhitzt das Filtrat zum Kochen, so lange noch Kohlensäure entweicht, und läfst langsam erkalten, wo nach 24 Stunden das Morphin herauskristallisirt ist, das man in sehr verdünnter Schwefelsäure auflöst. Der Lösung setzt man so viel Weingeist (etwa das Doppelte) zu, dafs das Ganze ¾ des angewendeten Opiums beträgt, versetzt es mit so viel Ammoniak, dafs dieses ein wenig vorherrscht; nach 24 Stunden ist Morphin herauskristallisirt, das man wieder in Schwefelsäure auflöst und wie vorher verfährt. Die geistigen Flüssigkeiten enthalten Narcotin u. s. w., aber nur sehr wenig Morphin. — *Robiquet* digerirt das wässerige Opiumextract mit Magnesia oder fällt mit Ammoniak. *Hottot* zieht Opium zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser aus, verdampft die vereinigten Auszüge bis zu einem spec. Gewicht von 1,104, versetzt die halb erkaltete Flüssigkeit vorsichtig mit Aetzammoniak, bis sie neutral ist oder nur *kaum* alkalisch reagirt, wozu auf 2 Pfund Opium etwa 2 Drachmen erfordert werden, filtrirt und setzt zu dem Filtrat Ammoniak, so lange ein Niederschlag entsteht. — *Anichini's* Methode ist fast dieselbe. — *Girardin* behandelt das unreine Morphin mit verdünnter Schwefelsäure, zerlegt das Filtrat mit Ammoniak und zieht aus dem Niederschlag das Narcotin mit Aether aus. Bei allen diesen Methoden mufs ein Ueberschufs an Ammoniak vermieden

werden, sonst löst sich ein Theil Morphin wieder auf. Zu der von *Hottot* vorgeschriebenen Menge Opium bedarf man ungefähr 17 Drachmen. — Auch kann man Opium anstatt mit Wasser mit *verdünnten Säuren* ausziehen, mit Ammoniak fällen, und das unreine Morphin wie angeführt reinigen. Man zieht es entweder mit verdünnter Essigsäure aus, verdampft die essigsaure Auflösung zu wiederholten Malen vorsichtig zur Trockne und löst sie wieder in Wasser, bis die Flüssigkeit sehr wenig sauer mehr reagirt (hierdurch wird Narcotin und Extractivstoff abgeschieden), schlägt das Morphin mit Ammoniak nieder und verfährt wie vorher; oder man löst das mit Wasser und Weingeist gewaschene Morphin in absolutem Alkohol (auch 90- bis 96procentiger ist hinreichend stark), kocht und filtrirt heifs; das Filtrat überläfst man der freiwilligen Verdunstung. Das niedergefallene und herauskristallisirte Morphin wird durch wiederholtes Lösen in starkem Alkohol und Kristallisiren gereinigt. *Winckler* behandelt das unreine Morphin mit dem 8fachen Gewicht Schwefelätherweingeist kalt, um Narcotin und färbende Theile zu entfernen, wäscht das Ungelöste mit wenig kaltem Weingeist, löst es in 36 Theilen kochendem von 0,823 spec. Gew., filtrirt und läfst erkalten. — *Wittstock* zieht Opium wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aus, setzt zu dem Auszug Zinnsolution, um färbende Theile zu entfernen, schlägt das Morphin mit Ammoniak nieder und reinigt es durch Wiederauflösen in Salzsäure und Kristallisiren, von Narcotin u. s. w. durch Auspressen, Lösen des kristallisirten Salzes in Wasser, Zerlegen mit Ammoniak, Lösen in Weingeist und Kristallisiren (*Schubart's* Lehrbuch der theoretischen Chemie, 3te Auflage). *Henry* und *Plisson* verfahren anfangs wie *Wittstock*. Sie zerlegen dann die unreine saure Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak oder Aetznatron, versetzen die Mutterlauge und Abwaschwasser wieder mit wenig Salzsäure, verdampfen, fällen wie vorher mit Ammoniak oder Natron, und behandeln sämmtlichen mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen sehr verdünnter Salzsäure, so lange diese neutralisirt wird; verdampfen, lassen kristallisiren, reinigen es mit Thierkohle und verfahren weiter wie *Wittstock*. — Auch zieht man das Opium mit *salzhaltigem Wasser* aus. Nach *Robinet* macerirt man Opium zu wiederholten Malen mit der sechsfachen Menge einer Kochsalzlösung von 1,1155 spec. Gew., bis es erschöpft ist. Der Auszug wird verdampft, wo sich das unreine Morphinsalz als eine braune harzige Masse auf der Oberfläche ausscheidet, welche man in Alkohol löst und kristallisiren läfst; was nach *Merck* etwas schwierig geschieht und nur durch Behandeln der extractartigen Masse mit wenig Alkohol, Waschen der jetzt in eine kristallinische Substanz verwandelten und durch wiederholtes Lösen derselben in Wasser und Kristallisiren erreicht wird. Diese Kristalle sind salzsaures Morphin (*Robinet's* vermeintliches *codesaures Morphin*); gleichzeitig bildet sich meconsaures Natron, was nach *Robinet* zuletzt aus dem geistigen Auszug erhalten wird, nach *Merck* aber gröfstentheils in dem ungelösten Opium-Rückstand enthalten ist. Das salzsaure Morphin wird nun mit Alkalien zerlegt und durch Lösen in Alkohol und Kristallisiren gereinigt. — Die neueste preufs. Pharmacopöe läfst nach *Wittstock's* späterem Verfahren den salzsäurehaltigen Auszug mit Kochsalz versetzen, die klare Flüssigkeit mit Ammoniak fällen, und den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Kristallisiren, Binden an Salzsäure, Kristallisiren des Salzes, Zerlegen des salzsauren Morphins mit Ammoniak und Kristallisiren reinigen. 4 Theile Opium werden mit 32 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure warm extrahirt und diese Operation noch dreimal wiederholt. Die Auszüge versetzt man mit 16 Th. Kochsalz, löst es unter fleifsigem Umrühren auf und läfst ablagern. Die klare Flüssigkeit versetzt man mit Aetzammoniak, so lange ein Niederschlag entsteht, läfst 2 Tage ablagern, löst den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag in 3 Theilen heifsem Alkohol (*Leverköhn* findet es vortheilhaft, diesen unreinen Niederschlag mit Weingeist von 0,895 zu digeriren) und behandelt das Ungelöste so lange mit neuen Mengen Alkohol, als dieser etwas löst. Durch Abdestilliren und Erkalten

kristallisirt Morphin (und Narcotin) heraus, welches mit kaltem Weingeist gewaschen und wieder in hinreichend mit 4 Theilen Wasser verdünnter Salzsäure aufgelöst wird. Nach dem Erkalten kristallisirt salzsaures Morphin heraus, welches durch Pressen zwischen Leinwand von dem flüssigen salzsauren Narcotin getrennt, wieder in hinreichend heifsem Wasser gelöst und mit Aetzammoniak zerlegt wird. Den gewaschenen Niederschlag löst man in hinreichend Alkohol in der Hitze, und läfst Morphin durch Erkalten und Verdampfen kristallisiren. — Die neueste Methode, salzhaltige Flüssigkeit zur Bereitung des Morphins anzuwenden, ist die von *Gregory*. Man macerirt Opium mit bis auf 38° C. erwärmtem Wasser, bis es erschöpft ist, verdampft die Auszüge, denen man vorsichtig so viel gröblich gepulverten Marmor zusetzt, bis alle Säure neutralisirt ist, bis zur Syrupdicke, versetzt die Flüssigkeit jetzt mit einem Ueberschufs von reinem eisenfreien salzsauren Kalk und kocht das Gemische einige Minuten, giefst es dann in ein weites Gefäfs und verdünnt es nach dem Erkalten mit Wasser, wo sich sehr viel harzähnliche Flocken abscheiden (man mufs genau die rechte Menge Wasser treffen, dafs möglichst viel dieser Substanz ausgeschieden wird, zu viel oder zu wenig läfst die Flüssigkeit unrein); die klare Flüssigkeit verdampft man wieder, indem man ein Stückchen Marmor hineinwirft, trennt sie aufs Neue vom Absatz und prüft sie, ob hinreichend salzsaurer Kalk zugesetzt wurde, indem man etwas davon mit der beim ersten Verdampfen erhaltenen concentrirten vermischt, es mufs sich mohnsaurer Kalk abscheiden. Ist dieses nicht der Fall, so mufs noch salzsaurer Kalk zugesetzt werden. Man läfst nun erkalten, wo salzsaures Morphin anschiefst. Man prefst die Kristalle scharf aus, um eine schwarze Flüssigkeit abzusondern, löst sie in Wasser bei 15° C., kolirt durch feine Leinwand und verdampft aufs Neue unter Zusatz von ein wenig salzsaurem Kalk, läfst kristallisiren und prefst aus, löst das Salz wieder in Wasser, versetzt die Lösung mit ein wenig Salzsäure, um die färbende Substanz löslicher zu machen, und verdampft zur Kristallisation. Die wieder durch scharfes Pressen gereinigten Kristalle von salzsaurem Morphin löst man nochmals in kochendem Wasser, nimmt die freie Säure mit Kreide weg, versetzt die Lösung mit Thierkohle, und setzt so viel Wasser zu, bis das Salz auch in der Kälte gelöst bleibt, digerirt noch 24 Stunden bei einer Temperatur, die 88° C. nicht übersteigt, und filtrirt; ist das Filtrat nicht völlig wasserklar, so versetzt man es mit wenig Salzsäure, welche es ganz entfärbt, und verdampft zur Kristallisation. Die Säure befördert zugleich die Kristallisation, ohne dafs ein saures Salz gebildet wird. Man prefst die Kristalle in 6 Unzen schweren Parthieen zwischen Baumwollenlappen scharf aus, trocknet sie in einer Trockenkammer bei 38° C. und schabt die äufsere etwas gefärbte Rinde der Kuchen ab, die man einer neuen Operation zusetzt, das Innere ist ganz weifs; bei accurater Arbeit und Anwendung von hinreichend salzsaurem Kalk sollen die schwarzen Mutterlaugen keine Spur Morphin enthalten. Das so erhaltene salzsaure Morphin enthält aber noch *Codein* (s. u.). Man zerlegt es mit Ammoniak und verfährt wie oben angezeigt wurde. (*Merck* erhielt jedoch nach dieser so sehr angepriesenen Methode weit weniger Morphin, als nach seiner höchst einfachen, zuerst angegebenen. Auch die übrigen hier angeführten Methoden, so wie noch eine Menge anderer, in neuerer Zeit vorgeschlagener, sind ohne Noth zu umständlich und man erleidet dabei leicht Verlust!) — Auch kann man Opium gleich anfangs mit etwas wässerigem oder säurehaltigem *Weingeist* extrahiren und mit Ammoniak fällen. *Guillermond* extrahirt es wiederholt mit Weingeist von 0,875, versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, wo nach einigen Tagen unreines Morphin herauskristallisirt, welches durch Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Kristallisiren gereinigt wird. — *Staples* digerirt erst Opium mit etwas verdünnter Essigsäure, setzt dann Alkohol zu, und verfährt übrigens ähnlich wie *Guillermond*. — *Duflos* behandelte früher Opium wiederholt mit absolutem Alkohol, der $1/_{96}$ Schwefelsäure enthält, destillirt den Weingeist ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, behandelt

das Filtrat mit Thierkohle, zersetzt es mit überschüssiger Kalkmilch, zieht den gewaschenen Niederschlag mit heifsem Alkohol aus, versetzt das etwas verdampfte Filtrat mit Wasser, um Narcotin zu fällen, und reinigt das Morphin durch Kristallisation. Aus dem Opiumrückstand läfst sich durch Behandeln mit Wasser u. s. w. noch Morphin gewinnen. Diese Methoden sind noch weniger zu empfehlen. Aber um aus *inländischen Mohnköpfen* Morphin zu erhalten, zieht man sie, von den Samen gereinigt, zweckmäfsig mit *Weingeist* aus, destillirt den Weingeist vom Auszug ab, behandelt dann das Extract mit Wasser u. s. w. nach *Merck's* Methode, wo man nach *Winckler't* Angabe selbst aus den reifen Mohnköpfen eine die Arbeit lohnende Menge Morphin erhält. Auf etwaigen Narcotingehalt prüft man das Morphin durch Behandeln mit Aether, der Narcotin auflöst, oder man behandelt es mit wässerigen ätzenden Alkalien (Ammoniak), welche Morphin auflösen und Narcotin zurücklassen. Das narcotinhaltige Morphin reinigt man mit sehr verdünnter Essigsäure u. s. w. nach *Merck's* Angabe. Die Mutterlaugen und Abwaschwasser enthalten öfter neben Narcotin u. s. w. noch ziemlich Morphin. Diese werden mit Essigsäure übersättigt und durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Verdampfen und Wiederlösen in Wasser u. s. w. gereinigt. (Die neuesten Abhandlungen über Darstellung des Morphins s. im Magazin für Pharmacie Bd. 9. S. 60 u. 281, Bd. 13. S. 142, Bd. 14. S. 331, Bd. 15. S. 147, Bd. 17. S. 72, Bd. 19. S. 151, Bd. 23. S. 14 u. 189, Bd. 24. S. 62. u. Bd. 27. S. 131.)

*Erklärung:* Das Morphin ist im Opium an Meconsäure gebunden, und als solches oder in Verbindung mit Essigsäure, Salzsäure in Wasser löslich. Alkalien zerlegen diese Verbindung, das Morphin fällt, zum Theil mit Narcotin, Harz u. s. w. verunreinigt, als unlöslich nieder, und wird durch Waschen, vorsichtiges Binden an schwache Säuren, Zerlegen mit Alkalien, Kristallisiren u. s. w. auf die angeführte Art gereinigt. Die Salzlösungen, Kochsalz und salzsaurer Kalk, haben zum Zweck, die färbenden Theile des Opiums, welche darin unlöslich oder schwerlöslich sind, zu entfernen, und so die Reinigung des Morphins zu erleichtern.

§. 225. Die *Eigenschaften* des Morphins sind: Es kristallisirt in weifsen, glänzenden, durchsichtigen, rectangulären Säulen, die entweder gerade oder schief abgestumpft, auch mit 2 Flächen zugeschärft sind, zum Theil schiefst es auch in kubischen (? — wahrscheinlich kurzen rectangulären) Säulen und, nach *Merck,* in Octaedern an. Es ist geruchlos; hat (nach *Geiger's* Beobachtungen) im feinzertheilten Zustande einen starken und anhaltend bittern Geschmack; ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; in gelinder Wärme wird es aber trüb und undurchsichtig, indem es Kristallwasser verliert. — Das kristallisirte Morphin enthält noch 2 At. Wasser. — In gelinder Hitze schmilzt das Morphin und läfst sein Kristallwasser fahren, beim Erkalten erstarrt es zu einer kristallinischen Masse. In stärkerer Hitze wird es zerstört und liefert in trockener Destillation die Produkte stickstoffhaltiger organischer Substanzen. An der Luft erhitzt brennt es. *Concentrirte Salpetersäure färbt es roth; wässerige Iodsäure* oder ein Gemische von iodsaurem Alkali mit verdünnter Schwefelsäure *färbt es rothbraun,* wie Kermes, unter Entwickelung von Ioddämpfen, bei 7000facher Verdünnung ist noch gelbe Färbung wahrzunehmen; *Eisenchlorid färbt es dunkelblau,* die Farbe verschwindet bald; *Robinet.* — Es ist in kaltem Wasser kaum, auch nur sehr wenig in heifsem löslich. Nach *Merck* lösen 500 Theile kochendes

Wasser 1 Theil Morphin; beim Erkalten der Lösung fällt es gröfstentheils in kleinen Kristallen heraus; die kalte Läsung enthält etwa 1/1000 Morphin. Iodsäure färbt sie gelb, Goldauflösung blau, Silbersolution in Kurzem schwarzgrau, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt sie *schön grün; Duflos.* In kaltem Weingeist ist es auch nur sehr schwer löslich, von kochendem 85procentigen erfordert es nach *Bucholz* 24 Theile. Von 96procentigem Weingeist erfordert es nach *Merck* in der Kälte 90 Theile. Die Lösung schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, und wirkt sehr betäubend giftig. In Aether ist es (nach *Geiger's* Versuchen) unlöslich oder kaum löslich, wenigstens erfordert 1 Theil über 2000 Theile Aether von 0,725 spec. Gewicht (was vielleicht Codein war); auch in ätherischen Oelen ist es kaum löslich. Alkalien lösen es nach *Robinet* ziemlich leicht auf, daher beim Niederschlagen eines Morphinsalzes ein Ueberschufs zu vermeiden ist. Selbst Kalkwasser löst es beträchtlich, so dafs man beim Hindurchleiten von Kohlensäure durch morphinhaltiges Kalkwasser neben kohlensaurem Kalk viel Morphin erhält.

*Prüfung auf Reinheit:* Das Morphin mufs schön weifs und kristallisirt seyn; die Kristalle müssen die angezeigte Gestalt haben, keine breite Nadeln bilden, bitter schmecken, Aether darf kaum etwas davon lösen; ätzende Alkalien müssen sie vollkommen auflösen. Durch Eisenchlorid mufs es, so wie die weingeistige Lösung, *blau* gefärbt werden. Mit Essigsäure mufs es ein in Wasser leichtlösliches und mit Salzsäure ein etwas schwerlösliches, leicht kristallisirbares bitteres Salz liefern; Aetzammoniak mufs die Lösung in Essigsäure stark fällen, Gallustinktur wenig oder nicht. An der Luft entzündet mufs es mit heller Flamme, ohne Rückstand zu lassen, verbrennen.

*Anwendung:* Das reine Morphin wird jetzt auch für sich als Arzneimittel benutzt, und besonders einige Verbindungen desselben mit Säuren. Es ist ferner Bestandtheil des Opiums, s. o.

§. 226. Säuren neutralisirt das Morphin auch vollständig, und bildet damit die *Morphinsalze.* Sie werden durch unmittelbares Auflösen des Morphins in den verdünnten Säuren erhalten. Diese sind meistens kristallisirbar und leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether; schmecken widerlich bitter, den Krähenaugen ähnlich, und wirken schon in geringen Mengen narkotisch (schlafmachend) und in wenig bedeutenden Quantitäten giftig, selbst tödtlich! Werden durch Eisenchlorid blau gefärbt und durch Salpetersäure geröthet, ihre Lösungen werden durch Iodsäure stark in kermesartigen Flocken gefällt, unter Entwickelung von Ioddämpfen; *Serullas.* Iodtinktur fällt sie ebenfalls braunroth, und Goldauflösung färbt die sehr verdünnte Lösung blau (durch Reduction des Goldes), *Merck;* Silbersolution schwärzt sich nach einiger Zeit durch Reduction des Silbers, die violette Lösung des mineralischen Chamäleons wird vorübergehend grün, *Duflos;* Iodkalium, Kochsalz und Platinchlorid fällen die nicht zu verdünnte Lösung weifs; wässerige Gallustinktur fällt nur die concentrirte Lösung schwach in graulichweifsen Flocken

(von Codein herrührend?), nicht die verdünnte. Anorganische Alkalien zerlegen sie und scheiden Morphin als ein weifses Pulver oder in Kristallen aus der Lösung. In der Hitze werden sie zerstört.

Bekannt sind bis jetzt:

*Salpetersaures Morphin*, bildet sternförmig vereinigte Nadeln, die sehr bitter schmecken und in Wasser sehr leicht löslich sind.

*Salzsaures Morphin*. Formel: $\overset{+}{M}$, $Cl_2 H_2$, 6aq. Concentrirte Salzsäure greift Morphin in der Kälte nicht merklich an. Setzt man Wasser zu, so entsteht bald ein dickes Coagulum aus weifsen Flocken, welche erst in viel Wasser verschwinden. (Ueber die Bereitung dieses Salzes nach *Gregory* s. S. 1191.) — Es kristallisirt in zarten, weichen, weifsen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen; schmeckt ebenfalls sehr bitter; ist luftbeständig. — Ist in 16—20 Theilen kaltem und in seinem gleichen Gewicht heifsem Wasser löslich; leichter löslich in Weingeist. — Wird auch als Arzneimittel gebraucht.

*Schwefelsaures Morphin*. Formel: $\overset{+}{M}$, $SO_3$, 6aq. Kristallisirt in büschelförmig vereinten, zarten, farblosen Prismen von Seidenglanz, die bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, aber bei 120° Kristallwasser fahren lassen, sehr bitter schmecken, und sich leicht in Wasser lösen. — Das kristallisirte Salz enthält 6 At. Wasser; beim Erhitzen bis zu 120° verliert es nur 5 At. Kristallwasser und hält 1 At. zurück; dieses Wasser zieht es mit Begierde wieder aus der Luft an; *J. L.* — Wird als Arzneimittel angewendet. — Es existirt auch ein *saures schwefelsaures Morphin*.

*Phosphorsaures Morphin* kristallisirt in ansehnlichen dicken, schiefen, rhombischen und ungleich sechsseitigen Säulen, die an der Luft beschlagen.

*Kohlensaures Morphin* soll in rectangulären Säulen mit 4 Flächen zugeschärft kristallisiren, Glasglanz haben. Ist nach *Bucholz* schwerlöslich in Wasser, nach *Choulant* erfordert es nur 4 Theile (?). Schmeckt schwach bitter. — Besteht aus 22 Morphin, 28 Kohlensäure und 50 Wasser (*Choulant*), wäre hiernach ein saures Salz. Verliert in gelinder Wärme die Säure. Ist sehr problematisch. — Die Existenz fester kohlensaurer organischer Alkalien ist überhaupt höchst zweifelhaft.

*Weinsteinsaures Morphin* kristallisirt in verästelten Prismen; ist leicht in Wasser löslich.

*Citronensaures Morphin* wird im unreinen Zustande unter dem Namen *schwarze Tropfen (black drops)* schon lange angewendet. Nach Dr. *Porter* wird es unter der Benennung *Liquor Citratis Morphii* auf folgende Art bereitet: 2 Theile Opium und 4 Theile kristallisirte Citronensäure werden in einem steinernen Mörser mit 24 Theilen Wasser angerieben, 24 Stunden macerirt und dann filtrirt. (Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 11. S. 183.)

*Essigsaures Morphin* kristallisirt beim freiwilligen Ver-

dunsten aus der sauren Lösung in zarten, büschelförmig vereinten Prismen; beim raschen Verdampfen bleibt es als eine farblos-durchsichtige firnifsartige Masse zurück; schmeckt sehr bitter; ist in Wasser leicht, etwas weniger in Weingeist löslich. Verliert mit der Zeit leicht einen Theil Säure und ist dann nur theilweise löslich in Wasser. — Wird als Arzneimittel angewendet. — Nicht selten ist dieses Salz mit Narcotin verunreinigt, oder besteht fast ganz daraus, dann ist es geschmacklos, unlöslich in Wasser und wird weder in Alkalien gelöst, noch durch Eisenchlorid blau und Salpetersäure roth und Iodsäure braunroth gefärbt. (Vergl. *Merck* im Magaz. f. Pharmac. Bd. 13. S. 142.) Im unreinen Zustande ist diese Verbindung als *Liquor Opii acetici* gebräuchlich. (Vergl. *Houlton* im Magaz. für Pharmac. Bd. 27. S. 168.)

*Meconsaures Morphin*, welches im Opium enthalten ist, kristallisirt nicht, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, färbt Eisenoxidsalze roth. Daher diese ein Prüfungsmittel auf Opium sind.

## *Codein (Codeinum).*

Dieses organische Alkali entdeckte 1832 *Robiquet*. — Es findet sich ebenfalls im Opium.

§. 227. Bei Bereitung des Morphins, besonders des salzsauren Morphins nach *Gregory's* Methode, wird es nach *Robiquet* auf folgende Weise dargestellt. Es wird dieses codeinhaltige Präparat in Wasser gelöst und das Morphin mit Aetzammoniak gefällt, in der Mutterlauge ist Codein enthalten. Diese wird verdampft, wo ein Doppelsalz von salzsaurem Ammoniak und salzsaurem Codein anschiefst. Dieses prefst man, wäscht es mit wenig Wasser und behandelt es mit Aetzkalilauge, wo unreines Codein als eine klebrige, bald erhärtende und kristallinisch werdende Masse abgeschieden wird, die man mit Aether behandelt, welcher reines Codein aufnimmt, und beim Verdampfen, besonders bei Zusatz von etwas Wasser, kristallisirt hinterläfst. — Nach *Merck* erhält man das Codein, indem der durch kohlensaures Natron erhaltene Morphinniederschlag kalt mit Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure neutralisirt, nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser versetzt, so lange Trübung erfolgt, sodann filtrirt, zur Syrupconsistenz abgedampft und dieser Rückstand nun mit seinem gleichen Volumen einer mäfsig starken Kalilauge und seinem 4fachen Volum Aether gemischt und in einem verschlossenen Gefäfse stark geschüttelt wird. Die ätherische Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Kristalle von reinem Codein. Die Behandlung mit Aether wird mehrmals wiederholt, um alles durch das Kali abgeschiedene Codein zu erhalten. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Aus Wasser durch freiwilliges Verdampfen kristallisirt das Codein in sehr regelmäfsigen, farblosen, durchsichtigen Octae-

dern, welche 2 Atome = 5,8 p. c. Wasser bei 100° verlieren. Aus Aether kristallisirt stellt es kurze, durchsichtige, weifse Nadeln dar, die in der Wärme bei 150° ohne Gewichtsverlust schmelzen. Das Codein besitzt für sich und in seinen Auflösungen einen bittern Geschmack, es reagirt stark alkalisch, röthet nicht Salpetersäure und färbt Eisenchlorid nicht blau. — Das Codein ist weit leichter löslich in Wasser als Morphin, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur kaum 80 und in der Kochhitze nur 17 Theile. Ueberschüssiges Codein mit Wasser erhitzt bildet ölartige Tropfen (wie Meconin), die schwerer als Wasser sind, ein Hydrat? In Weingeist ist es sehr leicht löslich, eben so in Aether, aber unlöslich in wässerigen Alkalien (Unterschiede von Morphin). — Säuren saturirt es vollständig und bildet damit die *Codeinsalze*, die zum Theil, wie z. B. das salpetersaure, sehr leicht kristallisiren. Die Lösungen werden von den oben angezeigten Reagentien nicht verändert, aber Gallustinktur fällt sie stark (Unterschied von Morphinsalzen).

*Anwendung:* Bis jetzt wurde Codein nicht als Arzneimittel gebraucht. Es ist aber Bestandtheil des Opiums und des salzsauren Morphins nach *Gregory's* Methode, welches die schottischen Aerzte allen andern Opiumpräparaten vorziehen. Es verdient darum auch für sich angewendet zu werden. (Vergl. über Codein Annalen der Pharmacie Bd. 5. S. 106.)

## *Thebaïn.*

*Synonyme:* Paramorphin.

Zuerst von *Thiboumery* dargestellt, von *Pelletier* näher untersucht, später von *Couerbe.*

Das *Thebaïn* wird erhalten, wenn man den aus einer Opiuminfusion durch Kalkhydrat erhaltenen Niederschlag bis zur Farblosigkeit auswascht, in verdünnter Säure löst, mit Ammoniak fällt, den Niederschlag trocknet und in Alkohol oder Aether löst, woraus es beim Verdunsten in farblosen körnigen oder nadelförmigen Kristallen anschiefst. Es schmeckt scharf und metallisch, reagirt *stark* alkalisch. Durch Reiben wird es stark negativelektrisch. Es schmilzt bei 130—150° und erstarrt bei 110°, in höherer Temperatur wird es zerstört. Es ist wenig löslich in Wasser, aber selbst in der Kälte leichtlöslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Säuren zerstören es, indem sie es verharzen. Von Schwefelsäure, die Salpetersäure enthält, wird es blutroth, nicht von Salpetersäure allein, durch Eisenoxidsalze nicht blau. Mit verdünnten Säuren neutralisirt, bildet es kristallisirende Salze, aus denen es durch Alkali gefällt wird. Das kristallisirte Thebaïn enthält 4 p. c. = 2 At. Wasser. Seine Zusammensetzung siehe Seite 1163.

## *Pseudomorphin.*

Es wurde 1832 von *Pelletier* entdeckt, der es zweimal bei der Verarbeitung grofser Quantitäten Opiums fand. Es ist jedoch nicht in jedem Opium enthalten.

Er erhielt es durch Fällung des wässerigen Opiumextractes mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags in kaustischem Natron, welches Morphin und Pseudomorphin löst und Narcotin zurückläfst, Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und Fällung des Morphins durch Ammoniak. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kristallisirt beim Verdampfen das Pseudomorphin in glimmerartigen Blättchen. Es wird in kochendem Was-

ser gelöst und mit Ammoniak versetzt, worauf das Pseudomorphin in glänzenden Blättchen kristallisirt.

Es ist schwer in Wasser, nur wenig in verdünntem Weingeist und gar nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich. Aetzkali und Natronlauge lösen es leicht, und wird daraus durch Neutralisation mit Säuren gefällt, wobei es etwas Säure zurückhält. Ammoniakflüssigkeit nimmt aber nicht mehr davon auf als reines Wasser. Von Eisenoxidsalzen wird es wie Morphin blau gefärbt, beim Kochen wird diese Verbindung grün. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird nur wenig gelöst; in Salzsäure und besonders in Essigsäure ist es leichter löslich. Seine Verbindung mit Schwefelsäure enthält 8,8 p. c. Säure. Seine Salze sind nicht näher untersucht. Seine Zusammensetzung siehe Seite 1163.

## *Narcein.*

Diese Substanz ist 1832 von *Pelletier* entdeckt worden. — Sie findet sich ebenfalls im Opium!

Man erhält das Narcein aus dem wässerigen Opiumextract, aus welchem man durch Lösen desselben in Wasser, Filtriren, Versetzen des Filtrats mit Ammoniak im Ueberschufs, Aufkochen, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, Erkaltenlassen, Filtriren, Concentriren des Filtrats durch Verdampfen, und Fällen mit Barytwasser, Mohnsäure, Meconin, Morphin und Narcotin geschieden hat, indem man das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, um den überschüssigen Baryt zu fällen, dann das Filtrat bis zur Syrupdicke verdampft, wo nach einigen Tagen unreines Narçein herauskristallisirt. Dieses befreit man durch Abtröpfeln und Pressen der Kristalle von der Mutterlauge, und behandelt es kochend mit Alkohol von 0,823 spec. Gew., filtrirt, und zieht den Weingeist gröfstentheils vom Filtrat ab; beim Erkalten kristallisirt Narcein heraus, welches durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Umkristallisiren gereinigt wird. Von etwa anhängendem Meconin und Codein befreit man es durch Behandeln mit Aether, der beide löst, aber Narcein ungelöst läfst. — Es kristallisirt in weifsen, seidenartig glänzenden, zarten, zum Theil (aus der wässerigen Lösung) platten und verfilzten Nadeln, von schwach bitterm Geschmack, mit einem, dem durch Galvanismus erregten ähnlichen metallischen Nachgeschmack; bei ungefähr 92° schmilzt es. In höherer Temperatur wird es unter ähnlichen Erscheinungen wie Narcotin zerlegt. Die Produkte der trockenen Destillation sind sauer. Das Narcein erleidet leicht, mitunter merkwürdige Veränderungen, wobei es schöne Färbungen, *blau* und *roth*, annimmt. Starke concentrirte Mineralsäuren zerstören es leicht, mit etwas Wasser verdünnte rauchende Salzsäure färbt es schön azurblau, die blauen Kristalle lösen sich in viel Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, beim langsamen Verdampfen der Flüssigkeit wird die Lösung erst *roth*, dann *violett* und endlich *dunkelblau*. Auch hygroscopische Substanzen, welche die Feuchtigkeit stark anziehen, z. B. Chlorcalcium, bewirken in der farblosen Lösung durch Wasserentziehung diese Färbungen. Salpetersäure mit 2 Theilen Wasser verdünnt, und Schwefelsäure mit 4—5 Theilen Wasser verdünnt, bewirken dieselben Färbungen mit Narcein. Concentrirte Salpetersäure löst Narcein mit *gelber* Farbe auf (ohne Röthung), das Narcein ist hiebei zerstört; beim Erhitzen der Lösung entwickelt sich salpetrige Säure und es bildet sich Kleesäure und wahrscheinlich Picrinsalpetersäure. Vegetabilische Säuren bewirken diese Färbungen nicht, aufser bei Gegenwart einer starken Mineralsäure, denn Weinsteinsäure färbt salzsaures Narcein blau. Eisenoxidsalze bewirken aber mit Narcein *keine* blaue Färbung (Unterschied von Morphin). — In Wasser ist Narcein löslich; es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 375 und in der Kochhitze 230 Theile. Die Lösung reagirt weder sauer noch basisch. In Weingeist ist es leichter löslich als Narcotin; in Aether ist es unlöslich. — Seine Zusammensetzung s. S. 1163. — Von verdünnten Säu-

ren wird es gelöst ohne sie zu neutralisiren; versucht man durch Abdampfen kristallisirte Salze zu erhalten, so setzt sich unverändertes Narcein ab.

### *Narcotin.*

*Synonyme:* Opian, Desrosnesches Salz.

*Desrosne* stellte es 1803 zuerst dar; *Sertürner* hielt es lange für ein basisches Morphinsalz. *Robiquet* erwies seine Verschiedenheit und seine basischen Eigenschaften. — Findet sich ebenfalls im Opium und im Milchsaft mehrerer Papaverarten.

§. 228. Die einfachste Bereitungsart ist, den mit Wasser bei der Morphinbereitung erschöpften Rückstand des Opiums mit starker Essigsäure zu kochen, die Flüssigkeit zu filtriren und durch Ammoniak zu fällen. Man reinigt das niedergeschlagene Narcotin durch Lösen in kochendem starkem Alkohol, dem man etwas Thierkohle beigemengt hat. Aus der kochend filtrirten Lösung kristallisirt das Narcotin beim Erkalten. Auch kann man das mit Wasser ausgezogene Opium mit Weingeist extrahiren und den Weingeist abdestilliren.

Bei der Behandlung des Opiums mit Wasser (s. S. 1188) bleibt der gröfste Theil Narcotin im Rückstand, aus welchem man es durch Behandlung desselben mit kochender Essigsäure, Fällung mit Ammoniak, oder durch kochenden Weingeist ausziehen kann. Der gefärbte Niederschlag oder die aus dem Weingeist erhaltenen gefärbten Kristalle werden durch Digestion mit etwas Kalilauge und neue Kristallisationen aus Alkohol, dem man etwas Thierkohle zusetzt, weifs und rein erhalten. Extrahirt man das Opium bei der Darstellung mit einem säurehaltigen Wasser, so löst sich alles Narcotin mit dem Morphin auf, und der durch Alkalien aus dieser Auflösung erhaltene Niederschlag enthält alles Narcotin neben Morphin. Durch Behandlung desselben mit sehr verdünnter Essigsäure löst sich das Morphin auf und das Narcotin bleibt ungelöst zurück; es wird wie oben erwähnt gereinigt.

Durch Behandlung des feingepulverten Opiums mit Aether kann alles Narcotin ausgezogen werden; die ätherische Lösung giebt, an der Luft verdampft, grofse und reine Kristalle von Narcotin.

§. 229. Das Narcotin kristallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, büschelförmig vereinigten, geraden rhombischen Säulen oder plattgedrückten grofsen Nadeln; beim Fällen aus seinen Salzen stellt es ein zartes, lockeres, weifses Pulver dar. Es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 170°, wobei es 3—4 p. c. an Gewicht verliert, und erstarrt bei 130°, bei langsamem Erkalten kristallinisch, bei schnellem zu einer durchsichtigen zerspringenden Masse. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich wie Morphin. Seine Zusammensetzung siehe Seite 1163. — In kaltem Wasser ist es unlöslich und nur sehr wenig löslich in heifsem (1000 Theile lösen 2 Theile). 100 Theile 85procentigen Weingeistes lösen beim Kochen 5 Theile, von denen 4 Theile beim Erkalten herauskristallisiren. Kochender Aether löst 2 p. c., kalter nicht einmal halbsoviel. Die Lösungen schmecken sehr bitter und reagiren nicht alkalisch. Auch in ätherischen und fetten Oelen ist es

löslich. In wässerigen Alkalien und Kalkwasser ist es unlöslich. Eisenoxidsalze färben sich nicht damit blau. Durch concentrirte Salpetersäure wird es nicht geröthet; aber mit Schwefelsäure übergossen, der etwas Salpetersäure, selbst nur $\frac{1}{1000}$ zugesetzt ist, wird es blutroth.

Die Narcotinsalze erhält man durch Auflösung von soviel Narcotin in den verdünnten Säuren, als sie aufnehmen können; sie reagiren aber immer sauer und schmecken sehr bitter. Beim Verdampfen der Lösungen verflüchtigen sich die schwachen flüchtigen Säuren. Durch viel Wasser werden die Verbindungen mit schwachen Säuren zersetzt, indem sich fast alles Narcotin abscheidet.

Viele Narcotinsalze sind in Alkohol und Aether löslich. *Salzsaures Narcotin.* Zur Syrupsconsistenz abgedampft, erzeugen sich bei Aufbewahrung an einem trockenen warmen Orte Kristallpunkte. Bei raschem Austrocknen erhält man es als eine harte durchscheinende Masse. Trockenes salzsaures Gas verbindet sich mit dem Narcotin zu einer Salzmasse, die, in kochendem absoluten Alkohol gelöst, kristallisirt erhalten werden kann. Es wird durch Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid zu Doppelverbindungen gefällt. Das *schwefelsaure Salz* trocknet zu einer harten Masse ein. Das *essigsaure Salz* kann durch Abdampfen unter der Luftpumpe kristallisirt erhalten werden. Die Kristalle bestehen nach *Wittstock* aus reinem Narcotin. Basisch essigsaures Kali fällt das Narcotin aus der essigsauren Lösung, indem es sich in neutrales Salz verwandelt. Gallustinktur fällt das Narcotin aus seinen Lösungen als weifse käsige Flocken. Es äufsert keine ausgezeichneten Wirkungen als Heilmittel. — Nur in Verbindung mit Essigsäure und Schwefelsäure soll es bei einer Dosis von 2—3 Grammen (30—40 Gran) Hunde tödten. In Olivenöl schon in einer Dosis von 3—4 Gran (?). Auch *Dieffenbach's* Versuche (Archiv für Physiologie und Anatomie, Januar 1829) sprechen für eine narkotisch-giftige Wirkung.

*Chelidonin.* Von *Godefroy* zuerst aufgefunden, später von *Polex*, dann von *Probst* rein dargestellt und untersucht, ebenso von *Reuling*, jedoch nicht im vollkommen reinen Zustande. — Der bei Darstellung des Chelerythrins erhaltene, mit Aether digerirte Ammoniakniederschlag wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure gemischt. Nach einiger Zeit bildet sich ein körnig-kristallinischer Niederschlag, den man mit kaltem Wasser abwascht, durch Digestion mit Ammoniak von aller Säure befreit, aufs Neue in verdünnter Schwefelsäure löst, durch concentrirte Salzsäure fällt, mit Ammoniak digerirt, in Schwefelsäure löst, durch Ammoniak fällt und in Alkohol löst, woraus das Chelidonin in farblosen Täfelchen kristallisirt. Oder man löst den Niederschlag in Essigsäure, aus der das Chelidonin beim Verdunsten in ausgebildeten Kristallen rein erhalten wird. Das Pulver färbt stark ab.

Es ist farblos und ohne Geruch, von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; Gallustinktur und Alkalien schlagen es aus seinen wässerigen Salzlösungen flockig nieder. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit körnig-kristallinisch. Es schmilzt bei 130° zu einer ölartigen Flüssigkeit ohne zersetzt zu werden; bei stärkerer Hitze wird es braun und brennt mit leuchtender, rufsender Flamme ohne Rückstand zu hinterlassen. Es enthält 4,8 p. c. oder 2 At. Wasser, die es bei 100° vollständig verliert. Seine Salze sind farblos, reagiren sauer, sind meist löslich in Wasser, beim Verdunsten seiner Verbindungen mit schwachen flüchtigen Säuren kristallisirt reines Chelidonin, auch Thierkohle entzieht es seinen Salzlösungen. Seine Zusammensetzung siehe Seite 1163.

*Schwefelsaures Chelidonin.* Durch Lösen von Chelidonin in verdünnter Schwefelsäure, Verdunsten, Wegnehmen der überschüssigen Säure durch Aether, Lösen in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten leicht kristallisirt zu erhalten. Bei etwas warmer Luft trocknet die Lösung leicht zu einer gummiartigen brüchigen Masse ein. Es ist luftbeständig, reagirt sauer, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei 50 — 60° schmilzt es.

*Phosphorsaures Chelidonin* kristallisirt leichter, ist ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich, und schmilzt ehe es sich zersetzt.

*Salpetersaures Chelidonin.* Beim Lösen in sehr verdünnter Salpetersäure erhält man durch Verdunsten leicht schöne Kristalle. Von concentrirter Säure wird es leicht zersetzt. Es ist in Wasser schwerlöslich, weshalb man es auch erhalten kann durch Versetzen der concentrirten Lösung von schwefelsaurem Salz mit verdünnter Salpetersäure als kristallinischen Niederschlag.

*Salzsaures Chelidonin.* Wird erhalten durch Lösen in möglichst wenig salzsaurem Wasser, Verdampfen zur Trockne, Abwaschen mit Aether, Lösen in heifsem Wasser und Verdunsten, wobei sich feine Kristallkrusten abscheiden. Es reagirt wie die andern Salze sauer, schmeckt sehr bitter, löst sich in 325 Th. Wasser von 18°. Mit Platinchlorid bildet es ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, das sich ohne Zersetzung auswaschen und mit verdünnter Salpetersäure kochen läfst.

Das essigsaure Salz läfst sich darstellen durch Fällung des schwefelsauren mit essigsaurem Baryt. An der Luft trocknet es zur gummiartigen Masse ein, die, jedoch nur bei Zusatz von Essigsäure, vollständig in Wasser sehr leicht löslich ist. Es besitzt keine giftige Wirkung. (*Probst.*)

## *Chelerythrin (Pyrrhopin).*

Von *Probst* und *Polex* gleichzeitig in *Chelidonium majus* entdeckt, von ersterem genau untersucht.

Besonders reichlich in den Wurzeln und unreifen Samen des Schöllkrautes enthalten, auch in der Wurzel von *Glaucium luteum.*

Frische oder getrocknete Wurzel oder der bei dem Ausziehen mit kohlensaurem Natron behufs der Chelidonsäure gebliebene Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgesüfst, durch Pressen möglichst von Wasser befreit, noch feucht in mit Schwefelsäure angesäuertem Weingeist gelöst, der Alkohol abdestillirt und die wässerige Lösung des Rückstandes durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, schnell bei gelinder Temperatur getrocknet, zerrieben und das Chelerythrin mit Aether ausgezogen, der Rückstand ist zum gröfsten Theil Chelidonin. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdampfen eine grünliche klebrige Masse, die man in möglichst wenig wässeriger Salzsäure löst, wobei eine harzartige Materie zurückbleibt. Die tiefrothe Lösung wird zur Trockne verdampft und mit Aether extrahirt, der salzsaures Chelerythrin zurückläfst. Dieses löst man in möglichst wenig kaltem Wasser, wobei etwas salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, verdampft die Lösung zur Trockne und löst sie wieder in wenig Wasser, so oft jenes Salz noch zurückbleibt. Zuletzt wird die Masse in absolutem Alkohol gelöst, woraus man beim freiwilligen Verdunsten salzsaures Chelerythrin kristallinisch erhält. Oder man fällt die wässerige Lösung durch Ammoniak und löst den Niederschlag in Aether, der beim Verdunsten reines Chelerythrin terpentinartig hinterläfst, welches sehr schwer zu einer zerreiblichen glänzenden Masse eintrocknet. Durch Alkalien wird es aus seinen Salzlösungen als grauweifser käsiger Niederschlag gefällt, der, in sehr gelinder Temperatur getrocknet, ein zerreibliches, heftig Niesen erregendes Pulver darstellt. So lange es durch Am-

moniak nicht so gefällt wird, dafs die Flüssigkeit wasserklar und farblos erscheint, ist es nicht rein. Bei 65° erweicht es harzartig. Aus absolutem Alkohol erhält man es warzenförmig kristallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, die alkoholische Lösung ist gelblich. Mit Säuren übergossen färbt es sich prächtig oranienroth, und bildet damit meist in Wasser lösliche, schön gefärbte Salze, die selbst in kleinen Gaben narkotisch giftig wirken. Auf Curcuma wirkt es nicht.

*Schwefelsaures Chelerythrin.* Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Verdampfen zur Trockne, Abwaschen mit Aether und Lösen in Alkohol bei freiwilliger Verdampfung nur schwierig kristallisirt zu erhalten. Es ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und nicht löslich in Aether. Ist luftbeständig und schmilzt beim Erhitzen.

*Phosphorsaures Chelerythrin* ist leichter kristallisirt zu erhalten. Das *salzsaure Salz* wird auf gleiche Weise dargestellt, ist in freier Säure schwerlöslich und wird dadurch theilweise gefällt. Es reagirt nicht sauer. Das *essigsaure Salz* kann zur Trockne verdampft werden, ohne Säure und seine vollständige Löslichkeit in Wasser zu verlieren. *Chelidonsaures Chelerythrin* ist ebenfalls in Wasser und Weingeist löslich. Gallustinktur fällt die wässerigen Salzlösungen, der Niederschlag wird durch Alkohol gelöst. (*Probst.*)

## *Glaucin.*

Von *Probst* in *Glaucium luteum* aufgefunden. Es ist in dem einjährigen Kraute enthalten; aus der Wurzel konnte es nicht dargestellt werden. Die von der Wurzel und den Blumen befreite einjährige Pflanze wird unter Zusatz von Essigsäure zerstofsen, ausgeprefst, der Saft bis zur Ausscheidung des Chlorophylls etc. erwärmt, die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der abfiltrirte Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit ebensoviel Alkohol gemischt, mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag getrennt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt, der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit mit Glaubersalz gesättigt und durch Ammoniak gefällt. 50 Pfund frisches Kraut gaben nur $4\frac{1}{2}$ Scrupel dieses Niederschlags, der harzartig ist und sich in lange, seidenglänzende, bald brüchig werdende Fäden ziehen läfst. Er wird mit Aether ausgezogen, der beim völligen Verdunsten eine weifse terpentinartige, nach längerem Erwärmen bei der Abkühlung zerreibliche Masse hinterläfst. Diese wird in Wasser gelöst, woraus man beim Verdunsten das Glaucin in perlmutterglänzenden schuppigen Kristallen erhält. Mehr Glaucin erhält man, wenn der geklärte Saft mit salpetersaurem Bleioxid gefällt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und aus der neutralisirten Flüssigkeit durch Eichenrindendecoct das Glaucin gefällt wird. Der Niederschlag wird mit Kalkhydrat gemischt, mit Alkohol extrahirt, der Kalk durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt, der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen, welches fast weifs das Glaucin zurückläfst. Man löst dieses dann in kochendem Wasser, woraus man es beim freiwilligen Verdunsten kristallisirt erhält. Aus seinen Salzlösungen durch Alkalien gefällt bildet es einen käsigen Niederschlag, der sich bald harzähnlich zusammenballt. Schon unter dem Siedepunkt des Wassers schmilzt es wie Oel, hat einen bittern, scharfen Geschmack. In heifsem Wasser ist es löslich, sehr leicht wird es von Alkohol und Aether aufgenommen. Es bläut geröthetes Lackmus. Im Sonnenlichte wird es röthlich. Mit den Säuren bildet es neutrale, weifse, scharfschmeckende Salze, die von Gallustinktur gefällt werden. Thierkohle nimmt daraus das Glaucin auf, und es kann nur sehr schwierig durch Alkohol ausgezogen werden.

*Salzsaures Glaucin* erhält man durch Lösen von Glaucin in verdünnter Salzsäure. Die concentrirte Lösung erstarrt zu einer weichen, aus lauter

Kristallnadeln bestehenden Masse, von der man die Mutterlauge abprefst, die bei Anwendung von nicht ganz reinem Glaucin blauroth gefärbt ist. Auch bei längerem Stehen der Lösung an der Luft, oder selbst der Kristalle am Licht, bildet sich die gefärbte Substanz; durch mehrmaliges Kristallisiren aus Alkohol kann sie entfernt werden. In Aether ist die salzsaure Verbindung unlöslich.

*Schwefelsaures Glaucin.* Durch Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure zu Glaucin erhält man eine schmutzigrothe Lösung, die beim freiwilligen Verdunsten das Salz kristallisirt hinterläfst; man wäscht es mit Aether ab, sucht die rothe Substanz durch Alkohol zu entfernen und löst dann das Salz in Alkohol, aus dem es beim freiwilligen Verdunsten kristallisirt. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Wird Glaucin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Säure anfängt zu rauchen, so wird die Flüssigkeit bei Luftzutritt prachtvoll indigviolett; ohne dafs sich schweflige Säure entwickelt ist alles Glaucin bei lange genug fortgesetztem Erwärmen verwandelt. In verschlossenen Glasröhren behält die Flüssigkeit ihre Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird sie pfirsichroth, durch Ammoniak erhält man einen indigblauen Niederschlag, der in Alkohol mit blauer, in Säuren mit rother Farbe löslich ist und daraus durch Alkalien blau gefällt wird. Concentrirte Salzsäure wirkt in der Hitze ähnlich, nur schwächer auf Glaucin, concentrirte Salpetersäure stärker zersetzend; die Phosphorsäure läfst sich damit leichter ohne Zersetzung verbinden und die Verbindung ist leicht kristallisirbar.

## *Glaucopicrin.*

Von *Probst* in der Wurzel von *Glaucium luteum* aufgefunden. Die mit Ammoniak gefällten essigsauren Auszüge der Wurzel werden mit Essigsäure neutralisirt und mit einer Abkochung von Eichenrinde gefällt, der Niederschlag getrennt, gewaschen, mit Kalkhydrat und Weingeist gemengt, gelinde erwärmt, filtrirt, durch Kohlensäure der Kalk aus der Lösung entfernt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade eingetrocknet, mit Aether erschöpft, die ätherischen Lösungen verdampft, mit ganz wenig Aether abgewaschen, wo reines Glaucopicrin zurückbleibt, welches durch Lösen in heifsem Wasser und freiwilliges Verdunsten in weifsen durchsichtigen Kristallblättchen erhalten wird. Aus Aether, worin es etwas schwerlöslich ist, kristallisirt es in körnigen Kristallen; in Alkohol ist es leicht löslich und in warmem Wasser mehr als in kaltem. Es wird durch Thierkohle aus seinen wässerigen und sauren Lösungen mit niedergerissen, besitzt einen bitteren Geschmack, neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet damit weifse, sehr bitter, ekelerregend-schmeckende Salze.

*Salzsaures Glaucopicrin* wird erhalten durch Lösen des Alkaloides in Salzsäure, Abdampfen, Ausziehen mit Aether, der eine braune Substanz löst und die Verbindung zurückläfst. Diese wird in Wasser gelöst, woraus sie bei freiwilliger Verdunstung in durchsichtigen, glasglänzenden, luftbeständigen, rhombischen Tafeln oder büschelförmig vereinten Prismen anschiefst.

Das *schwefelsaure und phosphorsaure Salz* werden erhalten durch Lösung von Glaucopicrin in den sehr verdünnten Säuren bis zur Sättigung. Beim freiwilligen Verdunsten liefert die Lösung Kristalle. Mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Rauchen der Säure erhitzt verwandelt sich das Glaucopicrin in eine dunkel grasgrüne, zähe, Cautschouc ähnliche Masse ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Dieselbe Veränderung erfährt es schon beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade, nur langsamer.

### e) *In den Solaneen, Strychnaceen und andern Pflanzenfamilien vorkommende sauerstoffhaltige (?) Basen.*

### *Hyoscyamin (Hyoscyamium).*

Das Hyoscyamin ist von *Geiger* und *Hesse* dargestellt worden. — Es findet sich im schwarzen Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*), wohl auch im weifsen Bilsenkraut (*Hyoscyamus albus*) und andern Bilsenarten (?). Die Zusammensetzung und sein Atomgewicht sind unbekannt.

**§. 230.** Man erhält das Hyoscyamin am einfachsten aus dem Samen. Dieser wird zerquetscht und mit Weingeist, der mit etwa 1/50 Schwefelsäure angesäuert wurde, heifs extrahirt, geprefst, filtrirt, das Filtrat unter fleifsigem Umrühren mit gepulvertem Aetzkalk im Ueberschufs versetzt, so dafs die Flüssigkeit nicht unbeträchtlich alkalisch reagirt, wieder filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gesättigt, so dafs diese ein wenig vorherrscht, aufs Neue filtrirt, und der Weingeist in gelinder Wärme bis auf 1/4 abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit etwas Wasser und verdampft ihn in gelindester Wärme, bis aller Weingeist verjagt ist; saturirt dann das Zurückgebliebene vorsichtig mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali und filtrirt aufs Neue, wenn Trübung entsteht. Versetzt das Filtrat mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Kali und behandelt das Gemische wiederholt mit Aether, so lange dieser etwas aufnimmt, destillirt den Aether vom klaren Auszug ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt ihn, so lange Trübung entsteht, mit neuen Mengen Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit der doppelten Menge Aether-Weingeist, und schüttelt es mit Blutlaugenkohle, bis eine Probe ganz wasserklar erscheint; filtrirt, zieht den Aetherweingeist in gelindester Wärme ab und verdunstet den Rückstand zuletzt unter der Luftpumpe, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Ist er noch gefärbt, so mufs er nochmals wie angeführt behandelt werden. Oder man bindet ihn an eine verdünnte wässerige Säure (Schwefelsäure), filtrirt, wenn die Lösung trübe ist, versetzt das Filtrat mit ebensoviel Alkohol, schüttelt mit Blutlaugenkohle, bis es entfärbt ist, zerlegt das farblose Filtrat mit kohlensaurem Kali, zieht das Hyoscyamin mit Aether aus und verfährt wie vorher. Auch kann man es durch Fällen der *concentrirten* Lösung eines *reinen* Hyoscyaminsalzes mit einem anorganischen Alkali erhalten, oder durch Destillation, jedoch mit bedeutendem Verlust, reinigen. Man verfährt dann wie bei Coniin, und unterbricht die Operation, so wie brenzliche Dämpfe erscheinen. Aus dem Kraut erhält man es, indem der Saft der frischen blühenden Pflanze ausgeprefst, aufgekocht und filtrirt wird; das Filtrat versetzt man mit Kalk, filtrirt wieder, versetzt das Filtrat mit viel überschüssigem kohlen-

sauren Kali oder Natron, erschöpft den Auszug mit Aether und verfährt wie vorher. Oder man löst Bilsenkrautextract in Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Kalk u. s. w. und verfährt wie vorher. Trockenes Kraut zieht man mit säurehaltendem Wasser oder Weingeist aus, behandelt den Auszug mit Kalk u. s. w. und verfährt überhaupt wie angezeigt. Die Ausbeute ist öfter höchst unbedeutend!

*Erklärung:* Hyoscyamin ist im Bilsenkraut an eine Säure gebunden vorhanden. Da es aber bei der Kochhitze des Wassers sich kaum ein wenig verflüchtigt und bei Einwirkung der Alkalien in der Wärme leicht zerstört wird (s. u.), so läfst es sich nicht wie Nicotin und Coniin durch Destillation mit Alkalien abscheiden; und wegen seiner Löslichkeit in Wasser (s. u.) hat man beim Fällen aus seinen sauren Auflösungen leicht Verlust; daher man es besser auf die angeführte Art mit Aether extrahirt. Durch Behandeln mit Thierkohle u. s. w. entzieht man ihm die färbenden Theile; da diese Kohle aber selbst auf die wässerige Lösung zerlegend einwirkt, so ist es zweckmäfsig, bei dieser Entfärbung Weingeist oder Aetherweingeist zuzusetzen, welche die zerstörende Einwirkung derselben auf Hyoscyamin vermindern.

§. 231. Die *Eigenschaften* des Hyoscyamins sind: Es kristallisirt in sternförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln, häufig erhält man es aber als eine farblosdurchsichtige, zähe klebende Masse; möglichst trocken ist es geruchlos, im feuchten, mehr noch im unreinen gefärbten Zustande riecht es aber höchst widerlich betäubend, tabakähnlich; schmeckt sehr widerlich beifsend scharf, tabakähnlich; wirkt schon in sehr geringen Dosen narkotisch giftig, leicht tödtlich! ähnlich dem Nicotin. Doch tödtet es langsamer als Coniin, erregt auch nicht so heftigen Starrkrampf; die Thiere werden matt, taumeln, fallen um, bekommen Zuckungen und sterben binnen einigen Minuten oder Stunden. Auf das Auge gestrichen bewirkt es in äufserst geringer Menge *starke und anhaltende Erweiterung der Pupille* (Unterschied von Nicotin). Bei Katzen bemerkt man, wenn die Quantität nicht zu klein ist, kurze Zeit ein eigenthümliches Kauen mit Schaumbildung und öfterm Umherwerfen des Kopfs. Es reagirt im wasserleeren Zustande nicht alkalisch, Zusatz von Wasser bewirkt sogleich starke und bleibende alkalische Reaction. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Hyoscyamin nicht flüchtig und erleidet auch an der Luft keine weitere Aenderung. In gelinder Wärme schmilzt es leicht und fliefst wie Oel, in stärkerer Hitze ist es flüchtig und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen gröfstentheils unverändert (?) als farbloser Dampf destilliren. Leicht wird aber hiebei ein Theil zerstört. Es färbt sich braun, zuletzt schwarz, verkohlt unter Entwickelung widerlich empyreumatischer ammoniakhaltiger Dämpfe. Mit Wasser anhaltend gekocht verflüchtigt sich auch ein geringer Theil, und ertheilt dem schwach alkalisch reagirenden Destillat narkotisch giftige Eigenschaften. Der bei weitem gröfste Theil bleibt jedoch zurück (Unterschied von Coniin und Nicotin). — Das Hyoscyamin ist leicht zerlegbar (sein Verhalten in der Hitze bei Luft-

ausschlufs s. o.). An der Luft erhitzt verbrennt es mit heller rufsender Flamme. Besonders wirken fixe Alkalien in der Wärme zerlegend darauf. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien wird es braun, es entwickelt sich Ammoniak und der Rückstand nimmt eine dunkle harzähnliche Beschaffenheit an, und bei anhaltender Einwirkung wässeriger Alkalien *verliert es alle giftige Eigenschaften*, so dafs Hyoscyamin ganz zerstört wird! (Unterschied von Coniin und Nicotin). — In Wasser ist Hyoscyamin ziemlich löslich, das etwas unreine ist in jedem Verhältnifs darin löslich. Die wässerige Lösung reagirt beträchtlich alkalisch. Iodtinktur verdickt die ziemlich verdünnte Lösung mit Kermesfarbe, Gallustinktur fällt sie stark in weifsen Flocken, Goldauflösung bewirkt auch starke weifsliche Fällung, Platinauflösung fällt sie nicht. Concentrirte Salpetersäure löst Hyoscyamin ohne Färbung auf. Vitriolöl färbt es bräunlich. Auch in Weingeist und Aether ist Hyoscyamin leicht löslich.

§. 232. Säuren neutralisirt Hyoscyamin vollständig und zeigt hiebei eine nicht unbeträchtliche Sättigungs-Capacität. Die *Hyoscyaminsalze* erhält man durch Saturiren des reinen oder wässerigen Hyoscyamins mit verdünnten Säuren und Verdampfen in *gelindester* Wärme, am besten zuletzt unter der Luftpumpe. Sie sind zum Theil kristallisirbar und luftbeständig, wie schwefelsaures Hyoscyamin. Geruchlos, schmecken widerlich scharf, wie Hyoscyamin, und wirken sehr giftig; in der Regel leichtlöslich in Wasser und Weingeist. Die wässerigen Lösungen verhalten sich gegen die oben genannten Reagentien wie die wässerige Lösung von reinem Hyoscyamin. Anorganische Alkalien scheiden Hyoscyamin aus, und zwar aus den concentrirten Lösungen zum Theil *in fester Form*, aus den verdünnten Lösungen jedoch *ohne* Fällung. In der Hitze werden sie zerstört.

*Anwendung:* Das Hyoscyamin, so wie die Hyoscyaminsalze, verdienen als sehr reine Produkte, weil sie die wirksame Substanz des Bilsenkrauts ausmachen, als Arzneimittel eingeführt zu werden, und sie sind wegen ihrer Gleichförmigkeit und sichern Bestimmung der Dose den bisherigen unsichern Präparaten des Bilsenkrauts bei weitem vorzuziehen!

### *Daturin (Daturium).*

Auch dieses organische Alkali stellten *Geiger* und *Hesse* rein dar. — Es findet sich in dem Stechapfel (*Datura Stramonium*) und wahrscheinlich in noch andern Daturaarten.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

§. 233. Man erhält das Daturin auch am einfachsten aus dem Stechapfelsamen, und verfährt anfangs ganz so wie bei Hyoscyamin, mit säurehaltendem Weingeist, Kalk und Schwefelsäure, scheidet zuletzt das Oel von der wässerigen Salzlösung, schlägt aus dem klaren Filtrat das Daturin mit überschüssigem kohlensauren Kali nieder, welches sich in fester

Form als Flocken ausscheidet. Diese prefst man gelinde zwischen vielfach gelegtem, öfter zu erneuerndem Druckpapier, löst sie in absolutem Alkohol oder Aetherweingeist, zieht den Geist vom klaren Filtrat ab, nimmt den weingeistfreien Rückstand mit verdünnter wässeriger Schwefelsäure auf, filtrirt, vermischt das Filtrat mit seinem gleichen Gewicht Alkohol und behandelt die Lösung mit Thierkohle, bis sie ganz entfärbt ist; verjagt von dem wasserklaren Filtrat den Weingeist durch Verdampfen, schlägt aus der wässerigen Salzlösung das Daturin mit überschüssiger concentrirter kohlensaurer Kalilösung nieder, reinigt den Niederschlag wie oben durch Pressen zwischen Druckpapier, löst ihn in dem 4—5fachen Gewicht absolutem Alkohol, filtrirt, versetzt das Filtrat nach und nach mit so viel Wasser, bis es milchig ist, und verdampft in offener Schale in *sehr gelinder* Wärme.

*Erklärung:* Wie bei Hyoscyamin. Allein da Daturin schwierig in Wasser löslich ist und mehr Tendenz zum Festwerden hat, so läfst es sich viel leichter unmittelbar aus seiner Lösung in wässerigen Säuren durch Alkalien ausscheiden und auf die angeführte Art reinigen.

§. 234. Die *Eigenschaften* des Daturins sind: Es kristallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen. Beim Fällen aus seiner sauren wässerigen Auflösung mit Alkalien scheidet es sich in weifsen Flocken aus, welche sich zu zähen, wachsähnlichen Klümpchen zusammenballen. Es ist geruchlos, nur im unreinen Zustande riecht es höchst widerlich narkotisch, schmeckt anfangs bitterlich, dann sehr scharf, tabakähnlich. Wirkt höchst giftig! Zeigt ähnliche Erscheinungen wie Hyoscyamin ($\frac{1}{8}$ Gran ist hinreichend, einen Sperling binnen 3 Stunden zu tödten). Die geringste Menge in's Auge gebracht, bewirkt auch sehr anhaltende *Erweiterung der Pupille!* Es reagirt im wasserhaltenden Zustande stark alkalisch. An der Luft ist Daturin bei gewöhnlicher Temperatur ganz unveränderlich. Es schmilzt schon bei der Kochhitze des Wassers zu einem farblosen Oel, welches zum Theil auf dem Wasser schwimmt. In stärkerer Hitze verflüchtigt es sich in weifsen, fast geruchlosen Nebeln, und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig ohne Veränderung verflüchtigen. Leicht wird aber hiebei ein Theil zerstört, und es erleidet dann ganz ähnliche Veränderungen wie Hyoscyamin. Es hat beträchtliche Sättigungscapacität, wie ein Versuch im Kleinen zeigte. — Daturin ist auch leicht zerlegbar, doch ist es stabiler als die früher abgehandelten Alkalien. An der Luft erhitzt verbrennt es mit sehr heller rufsender Flamme. Wässerige fixe Alkalien zerlegen es ebenfalls in der Wärme. Die Produkte sind den Zerlegungsprodukten von Hyoscyamin ähnlich. — In Wasser ist Daturin schwer löslich; es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur gegen 280 Theile, in der Kochhitze lösen 72 Theile Wasser

nach und nach 1 Theil Daturin, die Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne dafs Daturin herauskristallisirt, nach einiger Zeit hellt sie sich wieder auf, und beim Verdampfen der Lösung erhält man das Daturin zuweilen als eine farblose firnifsartige Masse, ohne Kristallisation; erst später bilden sich an der Luft Kristalle. Iodtinktur bewirkt in der wässerigen Lösung kermesartige Verdickung, Gallustinktur fällt sie in weifsen Flocken, auch Goldauflösung fällt sie stark weifslich, Platinauflösung wirkt nicht darauf. In concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich Daturin ohne Färbung, die letztere Verbindung schwärzt sich beim Erhitzen. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, 1 Theil bedarf noch nicht 3 Theile; beim Verdampfen der Lösung bleibt es als ein glasartig-durchsichtiges Alkoholat (?); versetzt man aber die geistige Lösung mit Wasser, so kristallisirt es in schönen Prismen (s. o.). Auch in Aether ist es ziemlich löslich, 1 Theil bedarf bei gewöhnlicher Temperatur gegen 21 Theile; beim Verdampfen bleibt Daturin anfangs als ein ähnliches durchsichtiges Aetherat (?) zurück, das aber nach einiger Zeit sich in schöne Kristalle verwandelt.

§. 235. Säuren neutralisirt Daturin vollständig und bildet damit die *Daturinsalze*, welche man durch unmittelbares Auflösen des Daturins in verdünnten Säuren und Verdampfen der Auflösung in gelinder Wärme erhält. Sie kristallisiren, so weit sie untersucht sind, leicht. (*Schwefelsaures Daturin* kristallisirt in sehr zarten, sternförmig vereinten, atlasglänzenden Prismen; ist luftbeständig.) Sie schmecken widerlich scharf und bitterlich, und wirken giftig. In Wasser und Weingeist sind sie leicht löslich. Die wässerige Lösung verhält sich gegen die angezeigten Reagentien wie die wässerige Lösung des Daturins; anorganische Alkalien scheiden aus der wässerigen Lösung Daturin in fester Form aus (Unterschied von Coniin und Nicotin). In der Hitze werden sie zerstört.

*Anwendung:* Auch das Daturin verdient als Arzneimittel eingeführt zu werden, indem es eben die Vorzüge vor den bisherigen Präparaten des Stechapfels hat, als wie Hyoscyamin vor denen des Bilsenkrauts!

*Stramonin.* Von *H. Trommsdorff* in dem Samen des Stechapfels (*Datura Stramonium*) neben Daturin aufgefunden. Er erhielt es aus dem hellen Oele, welches sich ausscheidet, wenn der geistige, mit Kalkhydrat behandelte, filtrirte und wieder angesäuerte Auszug abgezogen wird, in spiefsigen Kristallen. Sie wurden mit kaltem Aether abgewaschen, in mehr heifsem Aether gelöst, woraus sie beim Erkalten kristallisirten. Es ist weifs, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 150°, verbrennt mit stark rufsender Flamme ohne Rückstand, bei vorsichtig geleiteter Hitze kann es fast unverändert sublimirt werden. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, Aether aber löst es etwas leichter. Auch fette und flüchtige Oele, so wie Kreosot, lösen es auf. Die Lösungen reagiren nicht alkalisch. Iod und Schwefel wirken selbst in der Wärme nicht darauf ein. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Durch Salzsäure wird es beim Kochen zersetzt, Salpetersäure zersetzt es bei mäfsiger

Verdünnung selbst kochend nicht. Auch Kalilauge ist ohne Wirkung. Wird durch Gold-, Platin-, Quecksilberchlorid, essigsaures Bleioxid nicht gefällt.

## *Atropin (Atropium).*

Das Atropin wurde in neuester Zeit von *Mein*, *Geiger* und *Hesse* dargestellt. — Es findet sich in allen Theilen des Tollkrauts (*Atropa Belladonna*) und wahrscheinlich in andern Atropaarten.

§. 236. Man erhält das Atropin am einfachsten aus der Wurzel des Tollkrauts. Frischgetrocknete Belladonnawurzeln werden gepulvert und (am besten in der Realschen Presse) mit starkem 90procentigen Alkohol erschöpft. Den geistigen Auszug versetzt man mit $1/24$ der angewendeten Wurzeln oder etwas mehr Kalkhydrat und läfst ihn unter öfterm Schütteln 24 Stunden damit in Berührung, filtrirt, sättigt das Filtrat mit Schwefelsäure, so dafs diese aber etwas vorherrscht, filtrirt aufs Neue, zieht etwas über die Hälfte von dem Weingeist ab, versetzt den Rückstand mit $1/3$ der angewendeten Menge Wurzeln Wasser, destillirt noch etwas Weingeist ab und verdampft zuletzt in einer weiten offenen Schale *bei sehr gelinder Wärme*, jedoch so schnell als möglich, bis aller Weingeist entfernt ist, filtrirt wieder und setzt das Verdampfen in gelindester Wärme fort, bis etwa $1/12$ der angewendeten Wurzeln Flüssigkeit übrig ist. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man jetzt unter beständigem Umrühren vorsichtig so lange tropfenweise eine concentrirte Lösung von einfach kohlensaurem Kali zu, bis eine schmutzig graubraune Trübung entsteht (doch nicht so viel, dafs die Flüssigkeit alkalisch reagirt), filtrirt nach einigen Stunden, und versetzt das Filtrat wieder mit concentrirter kohlensaurer Kalilösung, so lange noch Trübung entsteht; nach 12—24 Stunden bringt man das herauskristallisirte Atropin auf ein Filter, prefst es zwischen vielfach gelegtem Druckpapier, trocknet es; zerreibt das unreine trockene Atropin zu feinem Pulver, bringt es mit so viel kaltem Wasser in Berührung, dafs ein Brei entsteht, prefst diesen wieder zwischen Druck- oder Löschpapier, trocknet es wieder, und löst es in seinem 5fachen Gewichte starken Alkohol. Die klare filtrirte Lösung versetzt man in kleinen Mengen mit gereinigter Blutlaugenkohle, unter tüchtigem Schütteln, bis sie nach einigen Stunden nur sehr wenig gefärbt erscheint, destillirt dann den gröfsten Theil Weingeist ab und verdampft ferner in gelinder Wärme, wo zuletzt Atropin anschiefst; oder man zieht etwa die Hälfte Weingeist ab, setzt dem Rückstand nach und nach Wasser (3—4 Theile) zu, bis eine starke milchige Flüssigkeit entsteht, erhitzt zum Kochen, wo sich alles lösen mufs, und läfst langsam erkalten; oder man giefst die gereinigte geistige Lösung in ihr 6faches Volumen kaltes Wasser, so dafs eine stark milchige Flüssigkeit entsteht; nach 12 bis 24 Stunden kristallisirt Atropin heraus, das man alsbald

durch Filtriren von der Mutterlauge trennt und auf vielfach gelegtem, öfter zu erneuerndem Druckpapier trocknet. Hiebei hat man jedoch Verlust! Trübt sich die Flüssigkeit nicht und scheidet sich nach einigen Stunden nur wenig oder kein Atropin aus, so neutralisirt man sie alsbald mit Schwefelsäure, verdampft, zerlegt das Salz mit kohlensaurem Kali u. s. w. wie angeführt. Aus der alkalischen Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten der Filter und Kohle erhält man den Rest Atropin, wenn sie wiederholt mit Aether geschüttelt werden, so lange dieser etwas aufnimmt. Den Aether destillirt man ab, bindet das Atropin an Schwefelsäure, zerlegt die wässerige Lösung mit kohlensaurem Kali und verfährt wie vorher. — Auf gleiche Weise verfährt man mit Belladonnablättern. Oder man zieht diese mit Wasser aus, verdampft den Auszug in *gelinder Wärme* zur Extractdicke; löst dieses in Wasser und setzt so lange zu, als Trübung entsteht, filtrirt, verdampft das Filtrat bis zur dünnen Syrupdicke, versetzt es mit ¼ mit Wasser zu Milch abgeriebenem Kalkhydrat, und läfst das Gemenge einige Stunden unter öfterm tüchtigen Schütteln kalt in Berührung, setzt dann 2 Theile des angewendeten Extracts Alkohol zu, schüttelt tüchtig und versetzt hierauf das Gemenge mit 1 Theil Aether, giefst die äther-weingeistige Lösung von dem Coagulum ab, prefst dieses und wäscht es noch mit Aetherweingeist, versetzt den Auszug noch mit 1 Theil Aether, sondert die dunkelbraune wässerige Flüssigkeit ab, sättigt die geistig-ätherische mit Schwefelsäure, filtrirt, zieht den Aetherweingeist in gelinder Wärme gröfstentheils ab, versetzt den Rückstand mit etwas Wasser und entfernt den Rest des Weingeistes durch Verdampfen in offenen Gefäfsen in gelindester Wärme; der aufs Neue filtrirte Rückstand wird nun noch weiter wie oben verdampft, vorsichtig mit kohlensaurem Kali bis zur Neutralität versetzt, filtrirt und das Atropin durch überschüssig zugesetztes kohlensaures Kali gefällt und auf die angegebene Art gereinigt. Auch kann man die schwefelsaure Lösung mit ätzenden Alkalien fällen, und die Flüssigkeit mit Kochsalz oder zerfallenem Glaubersalz versetzen, wo der Rest Atropin herausfällt, und wie vorher verfahren; doch erleidet man hiebei leicht Verlust! *Diese Arbeiten müssen möglichst beschleunigt und allzugrofse Wärme mufs so viel wie möglich vermieden werden, weil sonst ein grofser Theil Atropin zerlegt wird!*

*Erklärung:* Das Atropin ist im Tollkraut ebenfalls an Säuren gebunden, am wenigsten mit fremden Beimischungen in der Wurzel enthalten. Alkohol zieht das Atropinsalz aus, Aetzkalk zerlegt dasselbe und scheidet aufser den organischen Säuren auch andere färbende extractive Theile und bei Anwendung von Kraut auch viel Chlorophyll und Fettsäuren aus, welche mit Kalk zum Theil eine in Weingeist unlösliche Verbindung bilden. Auf Aetherzusatz scheidet sich noch mehr färbende Substanz aus, die in dem Kraut reichlicher vorhanden ist (oder sich während dem Ausziehen und Verdampfen bildet). Schwefelsäure wird zugesetzt, weil freies Atropin, besonders in Verbindung mit Alkalien (s. u.), in der Wärme leicht zer-

setzt wird, auch scheiden sich mit dem niederfallenden Gyps noch färbende Theile aus. Die gelindeste Wärme mufs beim Verdampfen darum angewendet werden, weil selbst die Lösungen der Atropinsalze, besonders im unreinen Zustande, leicht eine Veränderung erleiden (s. u.). Der Zusatz von wenig kohlensaurem Kali ist nöthig zur Abscheidung einer färbenden harzähnlichen Substanz, welche der geistigen Lösung die Eigenschaft ertheilt, blau zu schillern, und die wahrscheinlich von zerlegtem Atropin herrührt und die Kristallisation desselben hindert! Ein grofser Ueberschufs einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali ist nöthig, um alles Atropin so schnell als möglich fest auszuscheiden (ähnlich wirken auch andere leichtlösliche Salze, wie Kochsalz und Glaubersalz), denn bei längerer Berührung desselben mit wässeriger Flüssigkeit verschwindet es wieder! Aus dem Grunde mufs die Arbeit überhaupt möglichst beschleunigt werden, und die geistige Atropinlösung mufs sich beim Vermischen mit der angemessenen Menge Wasser sogleich stark milchig trüben, denn nur so scheidet sich die gröfste Menge kristallinisch aus; bleibt alles klar, so bilden sich später nur wenige oder keine Kristalle, die bei längerm Verweilen in der Flüssigkeit wieder verschwinden, weil Atropin in einen veränderten, in Wasser löslichen Zustande übergeht! (s. u.). Darum erhält man auch beim Verdampfen der Mutterlauge kein kristallisirtes Atropin, und mufs es schnell an Säuren binden oder mit Aether ausziehen.

§. 237. Die *Eigenschaften* des Atropins sind: Es kristallisirt aus seiner concentrirten heifsen wässerigen oder geistigen Lösung in büschelförmig-vereinigten, weifsen, durchsichtigen, seidenglänzenden Prismen; aus der wässeriggeistigen Lösung erhält man es zum Theil in sehr zarten, weifsen, sehr locker zusammengehäuften Nadeln, dem schwefelsauren Chinin (§. 220) sehr ähnlich. Beim langsamen Verdunsten der geistigen Lösung bildet es öfter eine farblos-durchsichtige, glasähnliche Masse. Es ist schwerer als Wasser, luftbeständig; geruchlos (im unreinen Zustande kristallisirt es nicht, ist gelblich oder bräunlich gefärbt, theils trocken, luftbeständig, theils nicht austrocknend und klebrig bleibend. In diesem Zustande hat es ebenfalls einen, dem unreinen Hyoscyamin und Daturin ähnlichen, *höchst widerlichen Geruch!*); schmeckt äufserst widerlich bitter, mit einem kratzend-scharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack; wirkt höchst giftig! ohne in der Regel Starrkrampf zu erregen; es bewirkt Zusammenziehung des Schlundes, Trockenheit im Munde, Schwindel, heftiges Kopfweh u. s. w. und tödtet langsamer als Coniin. Bewirkt aber vorzüglich *Erweiterung der Pupille!* und übertrifft hierin Hyoscyamin und wohl auch Daturin (?), denn $^1/_{1000}$ Gran ist hiezu hinreichend und gröfsere Mengen bewirken 2 — 10 Tage andauernde Erweiterung! (Bei Katzen bemerkt man hiebei anfangs auch das auffallende Kauen mit Schaumbildung am Maule, wobei sie unter Zuckungen den Kopf umherwerfen, dann erst tritt Erweiterung der Pupille ein). Es reagirt stark und bleibend alkalisch, schmilzt ungefähr beim Kochpunkte des Wassers; in stärkerer Hitze ist es ein wenig flüchtig, der gröfste Theil wird aber zerlegt. Es entwickeln sich hiebei ammoniakhaltende, zum Theil noch narkotisch giftig wirkende flüssige Produkte, und viel stickstoffhaltige, schwierig einzuäschernde Kohle bleibt. An der

Luft erhitzt verbrennt es mit heller Flamme, und die hinterlassene Kohle verschwindet bei anhaltendem Erhitzen vollständig. — Das Atropin ist sehr leicht zerlegbar (die Veränderung, welche es durch Hitze erleidet, s. o.). Besonders wirken auch *fixe anorganische Alkalien* zerlegend darauf! Sie zerlegen es im wässerigen Zustande langsam in der Kälte, weit schneller in der Wärme. Selbst Wasser wirkt verändernd auf Atropin, während Säuren es nicht oder nur langsam zerlegen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blafsgelber Farbe auf, beim Erhitzen wird die Mischung orange, dann entfärbt sie sich, es entwickeln sich nur wenige rothe Dämpfe und die farblose Auflösung wird durch Gallustinktur stark gefällt, wirkt aber nur wenig auf das Katzenauge. Chlor wirkt auch nur wenig verändernd auf Atropin, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, die gröfstentheils salzsaures Atropin ist; concentrirte Schwefelsäure löst Atropin in der Kälte ohne Färbung auf, beim Erhitzen wird die Mischung erst roth, dann schwarz und es entwickelt sich schweflige Säure. Wässerige fixe Alkalien entwickeln besonders in der Wärme Ammoniak, und es bleibt eine braune harzähnliche bittere Masse zurück. Daher beim Fällen des Atropins durch Alkalien alle Wärme zu vermeiden ist; selbst in der Kälte bewirken sie, obschon langsam, diese Zerlegung, und man mufs darum die Arbeit möglichst beschleunigen. — In Wasser ist Atropin nur wenig löslich, es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur gegen 200 Theile (bei einem frühern Versuch erforderte 1 Th. Atropin gegen 500 Th. Wasser). In der Hitze nehmen 54 Theile Wasser 1 Theil Atropin auf, ohne dafs beim Erkalten etwas herauskristallisirt, aber beim anhaltenden Kochen lösen 30 Theile Wasser 1 Theil Atropin, beim Erkalten schiefst jetzt ein grofser Theil Atropin in schönen Kristallen an. Beim Verdampfen der von den Kristallen abgegossenen Flüssigkeit erhält man aber kein kristallisirtes Atropin mehr! und läfst man die wässerige oder wässerig-weingeistige Lösung, woraus Atropin herauskristallisirt ist, mit den Kristallen stehen, so verschwinden diese wieder, die Flüssigkeit wird gelb und beim Verdampfen derselben erhält man gelbliches unkristallisirbares Atropin von widerlichem Geruch, aber noch stark alkalischer Reaction, welches sich in jedem Verhältnifs mit Wasser vermischen läfst! Aus der concentrirten Lösung fällen aber kohlensaure Alkalien im Ueberschufs theils öliges, theils festes kristallisirbares Atropin. Aetzammoniak und wässerige kohlensaure fixe Alkalien scheinen nicht mehr verändernd auf Atropin zu wirken, als reines Wasser, und letztere scheiden im concentrirten Zustande, überschüssig zugesetzt, am meisten festes aus einer Atropinsalzlösung aus, daher diese zur Darstellung des Atropins vorzüglich geeignet sind. Das Atropin zeigt übrigens keine Affinität zu den anorganischen Alkalien. Iodtinktur bewirkt in kalter wässeriger Atropinlösung kermesartige Färbung und Verdunkelung, Gallustinktur fällt sie so stark, dafs ein fast festes weifsliches Coagulum entsteht, Goldauflösung fällt sie ebenfalls stark weifslich, Platinauflösung fällt sie nicht. — In Weingeist ist es sehr leichtlöslich, 1 Theil bedarf bei gewöhnlicher Temperatur nur 1½ Theile absoluten Alkohol; in der Hitze mischt es sich in jedem Verhältnifs damit, beim Erkalten und Verdampfen der alkoholischen Lösung kristallisirt es

zum Theil heraus, zum Theil bildet es damit ein dickliches, gallertartiges, wasserhell-durchsichtiges, kristallinisches Alkoholat. — In Aether ist es weniger löslich, 1 Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur gegen 25 Theile (bei einem frühern Versuch löste sich nur $^1/_{65}$), in der Kochhitze ungefähr 6 Theile; in verschlossenen Gefäfsen erstarrt die concentrirte Lösung beim Erkalten zu einem wasserhellen gelatinösen Aetherat; an der Luft verdampft hinterläfst Aether das Atropin zum Theil kristallisirt zurück. Die geistigen und ätherischen Lösungen des Atropins entwickeln beim Verdampfen an der Luft, besonders gegen Ende, den widerlichen Geruch des unreinen Atropins, was auf eine theilweise Veränderung desselben hindeutet.

§. 238. Mit Säuren verbindet sich Atropin zu meistens kristallisirbaren neutralen *Atropinsalzen*, welche man durch unmittelbares Sättigen der verdünnten Säuren mit Atropin erhält. Sie zeichnen sich sämmtlich durch den widerlich bittern und scharfen Geschmack des Atropins aus und wirken giftig. Im reinsten Zustande sind sie geruchlos. Die unreinen verbreiten noch schwach den widerlichen Geruch des unreinen Atropins. Sie sind meistens luftbeständig und erleiden im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung an der Luft. Meistens sind sie leichtlöslich in Wasser und Weingeist, auch löslich in Aetherweingeist, aber unlöslich in reinem Aether. Ihre wässerigen Lösungen verändern sich in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht merklich. Aber in der Wärme werden sie zum Theil zerlegt (jedoch um so weniger, je reiner sie sind). Sie färben sich schon bei der Kochhitze des Wassers und es bilden sich Ammoniaksalze (daher bei Bereitung des Atropins das Verdampfen der Salzlösung in gelindester Wärme vorzunehmen ist, sonst erleidet man beträchtlichen Verlust!). Iodtinktur verdickt die wässerige Lösung der Atropinsalze mit Kermesfarbe, Goldauflösung bewirkt einen citronengelben Niederschlag, der nach einiger Zeit kristallinisch wird, Platinauflösung fällt sie gelblichweifs, Gallustinktur fällt sie in dichten weifslichen Flocken. Anorganische Alkalien scheiden aus der concentrirten wässerigen Lösung reiner Atropinsalze festes Atropin aus. Bei längerer Einwirkung überschüssiger fixer wässeriger Alkalien wird aber das ausgeschiedene Atropin langsam in der Kälte, schneller in der Wärme zerlegt (s. o.). Auch Thierkohle wirkt leicht zerlegend auf die wässerige Lösung der Atropinsalze, daher bei der Reinigung derselben mit Thierkohle ein Ueberschufs und allzulange Berührung mit derselben wohl zu vermeiden ist! (s. Bereitung §. 236). — Bis jetzt wurden dargestellt:

*Salpetersaures Atropin.* Dieses trocknet in gelinder Wärme zu einer festen farblosdurchsichtigen Masse aus, die nichts Kristallinisches zeigt, an der Luft etwas Feuchtigkeit anzieht.

*Salzsaures Atropin* kristallisirt in zarten büschelförmig-vereinigten, glänzendweifsen Nadeln, die luftbeständig und in Wasser und Weingeist leichtlöslich sind.

*Schwefelsaures Atropin* kristallisirt leicht in sternförmig- oder büschelförmig-gruppirten, farblosen, zarten Nadeln, von schönem Atlasglanz; ist luftbeständig und leichtlöslich.

*Weinsteinsaures Atropin* trocknet in der Wärme zu einer farblos-durchsichtigen Masse aus, die an der Luft feucht und klebrig wird.

*Essigsaures Atropin* kristallisirt in sternförmig-gruppirten, zarten, atlasglänzenden Prismen; ist luftbeständig und leicht löslich. Beim wiederholten Lösen und Verdampfen entweicht aber etwas Essigsäure.

*Anwendung:* Bis jetzt hat man noch keine arzneiliche Anwendung von Atropin und dessen Salzen gemacht. Sie verdienen es aber, und zwar aufser reinem Atropin in Wasser oder Weingeist gelöst, das leicht kristallisirbare salzsaure und schwefelsaure Atropin. Wegen der leichten Zerlegbarkeit der wässerigen Lösung darf man diese nie vorräthig halten, sondern mufs sie immer beim Verschreiben frisch bereiten.

## *Solanin (Solanium).*

*Desfosses* entdeckte dieses organische Alkali 1821; *Biltz* erhielt jedoch nach der von *Desfosses* angegebenen Methode (s. u.) kein Solanin. In neuerer Zeit stellte es indessen *Otto* rein dar; auch *Henry* erhielt ein ziemlich reines (?) Alkali. — Es findet sich im Nachtschatten (*Solanum nigrum*), der Kartoffelpflanze (*Solanum tuberosum*), nach *Otto* besonders in den Keimen von alten, in Kellern u. s. w. aufbewahrten Kartoffeln, in Bittersüfs (?) (*Solanum Dulcamara*), wollkrautblätterigem Nachtschatten (*Solanum verbascifolium*) und wohl noch andern Solanumarten.

**§. 239.** Nach *Reuling* werden zur Darstellung des Solanins die getrockneten, nicht über 4 Zoll langen Kartoffelkeime mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die saure Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und mit Aetzammoniak gefällt; der erhaltene Niederschlag wird mit Aetzammoniak ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist, sodann in siedendem Weingeist gelöst, wo nach dem Erkalten das Solanin kristallisirt. Es geschieht zuweilen, dafs der Weingeist, womit man den rohen Solaninniederschlag ausgekocht hat, nach dem Erkalten keine Kristalle liefert, sondern zu einer Gallerte erstarrt, die zu einer hornartigen Masse austrocknet; in diesem Fall beruht diefs auf der Gegenwart eines nicht näher bekannten Körpers, der durch Behandlung mit Alkalien (Ammoniak, Kalilauge etc.) hinweggenommen werden kann. Nach *Otto* werden die weifsen Keime ausgewachsener Kartoffeln zerkleinert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der Auszug mit essigsaurem Bleioxid versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, worauf man filtrirt. Das fast farblose Filtrat versetzt man mit überschüssiger Kalkmilch, wäscht den Niederschlag und zieht ihn mit 80procentigem Alkohol aus, verdampft und reinigt das erhaltene Solanin durch wiederholtes Lösen in Weingeist, Filtriren und Verdampfen des Filtrats. Aus dem Kraut und unreifen Früchten der Kartoffelpflanze erhält man es wohl auf dieselbe Art, oder es wird wie Atropin erhalten (?). — *Desfosses* erhielt es aus dem Saft der Nachtschattenbeeren, durch Fällen desselben mit Ammoniak, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Weingeist und freiwilliges Verdunsten des Filtrats. — *Payen* und *Chevallier* zogen die Beeren von Solanum verbascifolium mit Weingeist aus, verdampften den Auszug, behandelten den Rückstand mit Wasser, versetzten das wässerige Filtrat mit Magnesia, zogen den ge-

waschenen Niederschlag mit Weingeist aus, entfärbten den Auszug mit Thierkohle und verdampften das Filtrat. — *Henry* zieht die gepulverten Bittersüfsstengel mit Weingeist von 0,865 spec. Gew., der mit 1/34 Schwefelsäure angesäuert wurde, (wohl am besten in der Realschen Presse) aus, versetzt den Auszug mit überschüssigem Kalkhydrat, schüttelt tüchtig, filtrirt nach einiger Zeit, zieht den Weingeist von dem Filtrat ab, wäscht den trockenen Rückstand mit Wasser, behandelt ihn dann mit sehr verdünnter wässeriger Schwefelsäure, so lange diese etwas aufnimmt, versetzt die Lösung mit überschüssigem Aetzammoniak, wo Solanin als ein gallertartiger Niederschlag sich ausscheidet, das er mit kaltem Wasser wascht, dann in Alkohol löst und verdampft. Ist das Solanin noch nicht rein, so behandelt man es wiederholt mit Alkohol, Kalk u. s. w. Vorsichtige Behandlung der geistigen Lösung mit Blutlaugenkohle möchte wohl eher ein ganz reines Produkt geben.

**§. 240.** Die *Eigenschaften* des Solanins sind: Eine gesättigte heifse weingeistige Lösung des Solanins erstarrt zu einer aus blendend weifsen, perlmutterglänzenden, durchsichtigen, platten vierseitigen Prismen bestehendnn Masse (*Reuling*). Nach *Otto's* Methode erhält man ein weifses perlmutterglänzendes Pulver. (*Payen* und *Chevallier* wollen es in kleinen rectangulären Säulchen erhalten haben?) Das aus Bittersüfs (nach *Henry*) erhaltene ist eine grünliche oder bräunliche, leicht zerreibliche Masse, die ein schmutzig gelblichweifses Pulver giebt, (ist wohl noch unrein). Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt ekelhaft bitterlich und anhaltend kratzend scharf, nach rohen Kartoffeln. Das aus Bittersüfs erhaltene hat zugleich den reizenden Nachgeschmack von Bittersüfs; wirkt narkotisch giftig, nach *Otto* auffallend lähmend auf die hintern Extremitäten, bewirkt, aufs Auge gestrichen, keine Erweiterung der Pupille; reagirt sehr schwach alkalisch; schmilzt nicht ohne Zerlegung. Das nach *Henry* erhaltene schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, welche, mit Alkohol befeuchtet, weifs und pulverig wird; nicht flüchtig, durch Hitze wird es zerstört und liefert in trockener Destillation sauer reagirende, wenig nach thierischen Theilen riechende Dämpfe. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Schmelzen und Aufblähen mit heller Flamme. Concentrirte Salpetersäure löst das nach *Otto* bereitete Solanin ohne Färbung auf, das *Henry'sche* färbt sie grünlich, dann gelb und zuletzt blafs rosenroth; concentrirre Schwefelsäure färbt beide braun, dann violettroth. — In Wasser ist Solanin sehr wenig löslich, die Lösung schäumt stark beim Schütteln, reagirt aber fast gar nicht alkalisch, auch Gallustinktur trübt sie nicht. Das *Henry'sche* verbindet sich auch mit Wasser zu einem weifsen gallertartigen Hydrat (s. o.). In Weingeist ist das aus Kartoffelkeimen bereitete etwas langsam löslich, das *Henry'sche* etwas leichter, beide Lösungen reagiren schwach alkalisch; in Aether sind beide Arten unlöslich oder kaum löslich. — Zu Säuren zeigen beide weit geringere Affinität als die abgehandelten organischen Alkalien, sie neutralisiren sie

schwieriger. Die *Solaninsalze* sind meistens unkristallisirbar. Doch efflorescirt schwefelsaures Solanin nach *Otto* beim Verdunsten der Lösung in blumenkohlähnlichen Auswüchsen. (*Payen* und *Chevallier* wollen es auch in kristallinischen Rinden erhalten haben.) Sie sind geruchlos und schmecken widerlich bitterlich und anhaltend kratzend-scharf, wirken narkotisch giftig. Sie sind leicht löslich in Wasser und Weingeist. Ihre wässerigen Lösungen werden durch Gallustinktur flockig gefällt, sie geben mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Bis jetzt sind die Solaninsalze noch wenig untersucht.

Das Solanin der Kartoffeln und das Solanin von Bittersüfs sind vielleicht verschiedene Alkalien, was weitere Versuche entscheiden müssen.

*Anwendung:* Bis jetzt wurde Solanin noch nicht als Arzneimittel benutzt. Es macht aber den wirksamen Bestandtheil der giftigen Solanumarten aus.

## *Veratrin (Veratrium).*

*Synonyme:* Sabadillin.

*Meifsner* entdeckte dieses Alkali 1818; *Pelletier* und *Caventou* erhielten dasselbe 1819 ebenfalls. — Es findet sich in den Sabadillsamen (von *Veratrum officinale Schlecht.*) und den übrigen Veratrumarten.

**§. 241.** Man bereitet das Veratrin aus den von den Hülsen befreiten und gepulverten Sabadillsamen nach *Henry* ganz auf gleiche Weise wie das Solanin aus Bittersüfs (§. 239). Das durch Fällen mit Ammoniak erhaltene weifse Pulver ist aber noch nicht rein. Man behandelt es mit Aether, so lange dieser etwas aufnimmt (es bleibt meistens eine dunkelbraune, extractartige, sehr bittere, nicht merklich alkalisch reagirende, in Wasser schwierig und theilweise, in Weingeist leicht lösliche, in Aether unlösliche Masse oder braune Flocken zurück), und destillirt den Aether ab, oder giefst die Lösung auf Wasser und überläfst sie der freiwilligen Verdunstung. — Oder man zieht die Samen wiederholt kochend mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser aus, verdampft die Auszüge zur Syrupdicke, setzt so lange Salzsäure zu, als Trübung entsteht, filtrirt, zersetzt das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol, verdampft den Auszug, löst den Rückstand in verdünnter Essigsäure auf, und fällt die Lösung mit *Ammoniak*; *Merck.* Den gewaschenen Niederschlag reinigt man nöthigen Falls mit Aether wie oben angeführt. — *Vasma* zieht Sabadillsamen mit verdünnter Schwefelsäure aus (1 Unze Säure auf 1 Pfund Samen), neutralisirt die weingelbe Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron, dampft zur Extractdicke ab und behandelt das noch warme Extract mit Alkohol. Die weingeistige Auflösung wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und diese Lösung so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Durch wiederholte Auflösung in verdünnter Säure und Fällung mit Alkali wird es

reiner erhalten. (10 Pfund Samen geben auf diese Weise 3—4 Drachmen Veratrin.)

§. 242. Das auf die beschriebenen Methoden dargestellte *Veratrin* stellt ein weifses oder grünlichweifses, seidenglänzendes, unter dem Microscop kristallinisches Pulver dar, welches aus seiner Auflösung in Aether, wenn sie auf Wasser verdunstet, in glänzenden durchsichtigen oder durchscheinenden Lamellen zurückbleibt. *) Das Veratrin ist geruchlos, aber die geringste Menge Staub in die Nase gebracht verursacht das heftigste, anhaltendste Niesen, mit Kopfweh und Uebelkeit; es schmeckt brennend scharf, ist sehr giftig, erregt innerlich genommen in kleinen Dosen Erbrechen und Purgiren ($^1/_{16}$ Gran tödtete eine junge Katze binnen 10 Minuten); es schmilzt leicht in gelinder Wärme, und wird in höherer Temperatur zersetzt. Concentrirte Salpetersäure färbt sich damit hochroth, später gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelb, dann blutroth, später violett. Unlöslich in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten, leichtlöslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Die Lösungen bläuen rothes Lackmuspapier und färben rothes Dahlienpapier grün.

Nach einer spätern Angabe von *Couerbe* enthalten die Sabadillsamen zwei organische Basen, von denen die eine, welche er *Sabadillin* nennt, in kochendem Wasser löslich ist; er bediente sich zur Darstellung und Scheidung der folgenden Methode. Man zieht die Sabadillsamen mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol ab, löst das erhaltene Extract in verdünnter Schwefelsäure, digerirt mit Blutkohle und fällt die Lösung durch Alkali (1 Pfund Samen giebt 72 Gran Niederschlag). Der erhaltene Niederschlag besteht aus Veratrin, einer zweiten Pflanzenbasis: dem Sabadillin, welches kristallisirt erhalten werden kann, und einer dritten, nicht kristallisirbaren. Aufserdem sind darin noch zwei nicht basische Substanzen enthalten. Um das Veratrin rein darzustellen, wird der Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und so lange Salpetersäure zugesetzt, als dadurch noch ein schwarzer, pechartiger Niederschlag entsteht. Diese Substanz ist nicht untersucht. Die filtrirte Lösung wird durch sehr verdünnte Kalilauge gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und in wasserfreiem Alkohol gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wobei Veratrin und eine nicht basische Substanz ungelöst zurückbleiben, während Sabadillin und die andere Basis von dem Wasser aufgenommen werden. Aus dem unlöslichen Rückstand

---

*) *Merck* erhielt aus einer alkoholischen bedeckten Lösung des nach seiner Methode dargestellten Veratrins beim Verdampfen an der Luft mehrere Linien lange rhombische Säulen, von denen er mir eine kleine Quantität zur Untersuchung mittheilte; sie waren vollkommen farblos, durchsichtig, glasglänzend, unlöslich in siedendem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, von alkalischer Reaction, in der Wärme undurchsichtig werdend, in höherer Temperatur zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzend; bei fortgesetzter Erhitzung trat Zersetzung ein ohne Zeichen von Sublimation; sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, leicht in warmer verdünnter Essigsäure, diese Auflösung gab mit Ammoniak einen weifsen kristallinischen Niederschlag; ihre verdünnte salzsaure Auflösung wurde durch Platinchlorid nicht getrübt, die concentrirte giebt einen gelben kristallinischen Niederschlag.

zieht man durch Aether das Veratrin aus. Bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es als eine farblose, harzartige, spröde, bei 115° schmelzende, nicht kristallinische Masse zurück, die in ihren übrigen Eigenschaften mit dem nach andern Methoden dargestellten Veratrin übereinkommt.

Die Salze des Veratrins haben einen schwachen, brennenden Geschmack, reagiren neutral. Das reine salzsaure Veratrin kristallisirt in kurzen, in Wasser und Alkohol leichtlöslichen Nadeln. Auf 1 Aeq. Salzsäure enthält dieses Salz 3418,554 Veratrin (*Couerbe*). Das schwefelsaure Salz wird erhalten durch Auflösung von Veratrin in warmer verdünnter Schwefelsäure. Beim Verdunsten kristallisirt es in langen, vierseitigen Nadeln, die 2 At. Kristallwasser enthalten, was beim Schmelzen fortgeht. 100 Veratrin sind darin mit 14,66 Schwefelsäure verbunden (*Couerbe*).

## *Sabadillin.*

Es wurde von *Couerbe* auf die beim Veratrin angegebene Weise abgeschieden, indem das mit Alkali gefällte Veratrin mit Wasser ausgekocht wird, worin sich das *Sabadillin* löst. Beim Erkalten kristallisirt es fast vollständig heraus in schwach röthlich gefärbten, sternförmig zusammengruppirten, sechsseitigen Prismen. Im reinen Zustande ist es farblos, von höchst scharfem Geschmack. Bei 200° schmilzt es zu einer harzähnlichen Masse, wobei es 9,53 p. c. Wasser verliert; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. In kochendem Wasser ist es löslich, in kaltem nur sehr wenig. Auch von Alkohol wird es leicht gelöst, kann aber daraus nicht kristallisirt erhalten werden. Von Aether wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch und bildet mit den Säuren meist kristallisirende Salze. Durch starke Säuren wird es zersetzt. 100 Th. Sabadillin sättigen 19 Th. Schwefelsäure. Nach der Analyse des schwefelsauren Salzes ist das Atomgewicht = 2637,68.

Wird die Flüssigkeit, aus der das Sabadillin kristallisirt ist, abgedampft, so scheiden sich ölartige Tropfen ab, die zu einer rothbraunen, harzähnlichen, spröden Substanz erstarren. *Couerbe* nannte sie *Resinigomme*, später *Monohydrate de Sabadillin.* Es ist in Wasser löslich, reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren nicht kristallisirende Salze, aus denen es durch Alkali abgeschieden wird. In Alkohol ist es löslich, aber unlöslich in Aether. *Couerbe* giebt dafür die Formel $C_{20}\ H_{28}\ N_2\ O_6$, wonach es von dem geschmolzenen Sabadillin nur durch den Gehalt von 1 At. Wasser verschieden wäre, dieses läfst sich aber durch Schmelzen nicht entfernen. Die Verbindungen mit den Säuren sind durchaus von denen der beiden andern Basen verschieden.

Die in Aether unlösliche, bei der Reinigung des Veratrins zurückbleibende Substanz ist braun, hart, harzähnlich, löslich in Alkohol und Säuren, ohne dafs jedoch letztere davon neutralisirt werden. Nach einer Analyse sind die Elemente in folgendem Verhältnifs darin enthalten: $C_{14}\ H_{18}\ N\ O_3$. — *E. Simon* behauptet, dafs *Couerbe's* Sabadillin nichts anderes als eine Doppelverbindung von Harz und Natron mit Harz-Veratrin sey. Wenn man sie in verdünnter Schwefelsäure löse, so könne man durch Ammoniak reines Veratrin fällen.

## *Colchicin (Colchicium).*

Dieses organische Alkali wurde von *Pelletier* und *Caventou* mit Veratrin zusammengeworfen; *Geiger* und *Hesse* zeigten in neuester Zeit dessen Eigenthümlichkeit. — Es findet sich in allen Theilen der Zeitlose (*Colchicum autumnale*) und wohl in allen übrigen Colchicumarten.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

§. 243. Man erhält das Colchicin auf die bei Daturin angeführte Weise, durch Ausziehen der zerstofsenen Samen mit mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol in der Wärme, Versetzen des Auszugs mit Kalk, Saturiren des Filtrats mit Schwefelsäure und Entfernen des Weingeistes wie angeführt. Die concentrirte wässerige Flüssigkeit versetzt man mit überschüssigem kohlensauren Kali, prefst den Niederschlag zwischen vielfach gelegtem Druckpapier, löst den trockenen Rückstand in absolutem Alkohol, behandelt die filtrirte Lösung mit Blutlaugenkohle, bis sie entfärbt ist, und verdampft das Filtrat in gelindester Wärme. Ist das Alkali nicht rein, so mufs es wiederholt in absolutem Weingeist gelöst und mit Thierkohle behandelt werden; oder man bindet es an eine wässerige Säure, Schwefelsäure, zerlegt die Lösung mit überschüssigem Aetzkalk, zieht das Colchicin mit Aether aus; destillirt den Aether vom Auszug ab, nimmt den Rückstand mit Weingeist auf, behandelt ihn, wenn er nicht farblos ist, nochmals mit Blutlaugenkohle, filtrirt, versetzt das Filtrat mit etwas Wasser und verdampft in gelinder Wärme. — Auf ähnliche Art wird Colchicin aus den Blumen und der im Juli gegrabenen frischen Wurzel erhalten.

*Erklärung* wie bei Daturin, Veratrin und andern Alkalien. Wegen der leichten Löslichkeit des Colchicins in Wasser läfst es sich nicht so leicht ohne bedeutenden Verlust durch blofses Fällen wie Veratrin rein darstellen, und mufs darum auf angeführte Art gereinigt werden.

§. 244. Die *Eigenschaften* des Colchicins sind: Es kristallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in farblosen Prismen und Nadeln. Beim Verdampfen seiner geistigen oder ätherischen Lösung bleibt es zum Theil als eine durchsichtige firnifsartige Masse zurück; ist geruchlos, der Staub erregt auch *nicht* so Niesen wie Veratrin; schmeckt sehr bitter, hintennach anhaltend kratzend scharf, jedoch *nicht* brennend wie Veratrin. Wirkt in sehr geringen Dosen heftig Erbrechen und Purgiren erregend, leicht giftig, selbst tödtlich! ($^1/_{16}$ Gran war hinreichend, eine junge Katze unter kolikartigen krampfhaften Krümmungen, Erbrechen und Purgiren, binnen 12 Stunden zu tödten!). Reagirt nur sehr schwach alkalisch, röthet jedoch Rhabarbarin und bläut geröthetes Lackmuspapier. Ist luftbeständig, schmilzt leicht in gelinder Wärme, in stärkerer Hitze wird es zerstört und verhält sich dem Veratrin ähnlich. An der Luft erhitzt brennt es mit heller Flamme, unter Hinterlassung einer schwierig völlig zu verbrennenden Kohle. *Concentrirte Salpetersäure färbt es dunkel violett* oder *blau, die Farbe geht schnell in Olivengrün* und *Gelb* über, *concentrirte Schwefelsäure* färbt es *gelbbraun, nicht* violett (Unterschiede von Veratrin). — In Wasser ist Colchicin ziemlich leichtlöslich (Unterschied von Veratrin); die verdünnte Lösung wird durch Iodtinktur schnell mit schöner Kermesfarbe verdickt, Platinauflösung fällt sie gelb, und Gallustinktur stark in weifsen Flocken. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, auch in Aether ist es löslich. — Säuren neutralisirt Colchicin vollständig und zeigt dabei, ob-

gleich es nur wenig alkalisch reagirt (s. o.), eine nicht unbeträchtliche Sättigungscapacität. Die *Colchicinsalze* sind zum Theil kristallisirbar und luftbeständig (wie *schwefelsaures* Colchicin), schmecken äufserst bitter, dann kratzend; wirken wie das Colchicin. Sie sind sehr leichtlöslich in Wasser und Weingeist; die wässerige Lösung verhält sich gegen Iodtinktur und Gallustinktur wie die wässerige Lösung des reinen Colchicins, Platinauflösung fällt sie aber nicht; anorganische Alkalien schlagen aus der concentrirten Lösung festes Colchicin nieder, die verdünnten trüben sie nicht (Unterschied von den Veratrinsalzen).

*Anwendung:* Bis jetzt wurde Colchicin nicht als Arzneimittel gebraucht. Es verdient aber die Beachtung der Aerzte in hohem Grade, da es weit sicherere Dosenbestimmung gewährt, als alle bisherigen Präparate der Zeitlose.

## *Aconitin (Aconitium).*

Ist in neuester Zeit von *Hesse* entdeckt. — Findet sich in *Aconitum Napellus L.* und wohl allen übrigen *scharfen* Arten von Aconitum.

Zusammensetzung und Atomgewicht unbekannt.

**§. 245.** Man erhält das Aconitin auf ähnliche Art wie die vorhergehenden Alkalien. Entweder aus dem Saft der frischen Blätter ähnlich wie Hyoscyamin u. s. w., oder aus getrockneten *scharfen* Blättern durch Ausziehen derselben mit Weingeist in der Realschen Presse, Versetzen des Auszugs mit Kalkhydrat, Filtriren, Versetzen des Filtrats mit Schwefelsäure, wieder Filtriren, Abziehen des gröfsten Theils von Weingeist, Versetzen des Rückstandes mit Wasser und Entfernen des letzten Restes Weingeist durch Verdunsten in gelindester Wärme, Hinstellen in die Kälte, wieder Filtriren und Zerlegen des klaren Filtrats mit kohlensaurem Kali, Pressen des Niederschlags zwischen Druckpapier, Auflösen desselben in absolutem Alkohol, Behandeln der Lösung mit Blutlaugenkohle und Verdampfen des mit etwas Wasser versetzten Filtrats. Ist das Aconitin noch nicht farblos, so reinigt man es wie Colchicin durch Binden an wässerige Schwefelsäure, Zerlegen des schwefelsauren Aconitins mit überschüssigem Aetzkalk, Ausziehen des Aconitins mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Aufnehmen des Rückstandes mit Weingeist und Verdampfen der mit etwas Wasser versetzten geistigen Lösung. — Aus dem Samen erhält man es wohl einfacher und in reichlicherer Menge?

*Erklärung,* wie bei Colchicin u. s. w.

**§. 246.** Die *Eigenschaften* des Aconitins sind: Es kristallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung beim Verdampfen zum Theil in weifsen Körnchen, häufig bleibt es aber als eine farblosdurchsichtige glasglänzende, völlig trocken brüchige Masse zurück; ist geruchlos, schmeckt bitter, dann anhaltend

scharf und kratzend. Hat aber bei weitem nicht die brennende, mehrere Stunden andauernde Schärfe des Krauts! Nur unreines, noch bräunlich gefärbtes, schmeckt zum Theil sehr brennend scharf. (Diese brennende Schärfe scheint ihm nicht wesentlich anzugehören, sondern von einem dem Anemonin ähnlichen flüchtigen Stoff herzurühren, der ihm innig anhängt.) Wirkt äufserst giftig! $\frac{1}{50}$ Gran ist hinreichend, einen Sperling in einigen Minuten zu tödten, und $\frac{1}{10}$ Gran tödtet ihn blitzähnlich. Starrkrampf, wie bei Coniin, zeigt sich hiebei nicht. Das wenig scharfe wirkt eben so giftig, als dasjenige, welchem noch viele Schärfe anhängt. Aeufserlich auf's Auge gebracht, bewirkt es kurze Zeit Erweiterung der Pupille. Es reagirt (im feuchten Zustande) beträchtlich und bleibend alkalisch; ist luftbeständig, sehr leicht schmelzbar, nicht flüchtig. Liefert in trockener Destillation ammoniakhaltende Dämpfe. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es rasch mit heller rufsender Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Rauchende Salpetersäure löst es ohne Färbung auf; Vitriolöl färbt es erst gelblich, dann schmutzig violettroth. — In Wasser ist Aconitin schwerlöslich, bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es ungefähr 150 und in der Kochhitze gegen 50 Theile, die concentrirte Lösung trübt sich nicht beim Erkalten. Iodtinktur bewirkt in der verdünnten Lösung Verdickung mit Kermesfarbe, Goldchlorid starke weifsliche Trübung und später Bildung gelber körniger Kriställchen. Platinauflösung fällt sie nicht, Gallustinktur fällt sie stark in weifslichen Flocken. In Weingeist ist es sehr leicht löslich, auch löslich in Aether. — Säuren neutralisirt Aconitin vollständig und bildet damit die *Aconitinsalze*. Diese sind, so weit sie untersucht sind, unkristallisirbar, trocknen zu einer gummiartigen Masse aus, schmecken bitter und scharf, wirken sehr giftig. In Wasser und Weingeist sind sie leichtlöslich. Die wässerige Lösung verhält sich gegen die genannten Reagentien wie die wässerige Lösung des Aconitins; anorganische Alkalien schlagen daraus Aconitin als ein weifses Pulver oder in weifsen Flocken nieder. Durch Hitze werden sie zerstört.

*Anwendung:* Aconitin verdient in mancher Hinsicht den bisherigen, oft höchst unsichern Präparaten von Aconitum Napellus vorgezogen zu werden, besonders wenn man die rein narkotische Wirkung der Pflanze haben will.

### *Delphinin (Delphininum).*

1819 von *Brandes*, *Lassaigne* und *Feneulle* entdeckt. — Es findet sich in den Stephanskörnern (*Delphinium Staphisagria*).

Nach *Couerbe* erhält man das Delphinin sehr rein durch Ausziehen der grauen und bräunlichen, nicht der schwarzen Samen, denn diese enthalten fast nichts davon, mit Alkohol. Dieser wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die filtrirte saure Lösung wird mit Alkali gefällt, der Niederschlag getrocknet, in Alkohol gelöst, mit Blutkohle digerirt, filtrirt und die Flüssigkeit verdampft. Ein Pfund giebt 55 — 60 Gran solchen Delphinins. Man löst es dann in verdünnter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure zu, wodurch eine dunkelbraune Substanz gefällt und die Flüssigkeit entfärbt wird. Nach 24 Stunden kann man die Flüssigkeit klar abgiefsen. Durch verdünnte Kalilösung wird sie

gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und abgedampft. Es bleibt eine harzähnliche, schwach gelbliche, stark alkalisch reagirende Masse zurück, die man mit Wasser abspült, um etwa anhängenden Salpeter zu entfernen. Hierauf behandelt man sie mit Aether, wodurch das *Delphinin* gelöst wird und eine andere, von *Couerbe Staphisain* genannte Substanz zurückbleibt. So dargestellt ist das Delphinin schwach gelblich, harzähnlich, als Pulver fast weifs, von brennendem, sehr anhaltendem Geschmack, nicht kristallisirbar. Es schmilzt bei 120°, ist nicht flüchtig; bei gewöhnlicher Temperatur greift Chlor es nicht an, bei 150° aber färbt es sich damit grün, dann dunkelbraun unter Entwickelung von Salzsäure, wobei nur der Wasserstoffgehalt sich ändert, die relativen Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff aber unverändert bleiben. Die braune Masse enthält dreierlei Substanzen, in denen allen sich der Kohlenstoff zum Stickstoff wie 15:1 verhält. 150 Th. Delphinin nehmen 20 Th. salzsaures Gas auf, hiernach ist sein Atomgewicht 2627,8.

Das Delphinin bildet mit den Säuren vollkommen neutrale, aber nicht genau untersuchte Salze. Die schwefelsaure und essigsaure Verbindung trocknen zu gummiähnlichen Körpern ein, die salpetersaure und salzsaure geben zerfliefsliche Salzmassen, das oxalsaure Salz bildet weifse Blättchen.

Das *Staphisain* ist ein fester, nicht kristallisirbarer, schwach gelblicher, bei 200° schmelzender Körper, der, obwohl fast unlöslich in Wasser, diesem einen scharfen Geschmack ertheilt, sich in Säuren löst, ohne sie zu neutralisiren. Salpetersäure verharzt es in der Wärme. Chlor zersetzt es bei 150° und zerstört seinen scharfen Geschmack. Nach einer Analyse soll es bestehen aus 73,56 Kohlenstoff, 8,71 Wasserstoff, 5,78 Stickstoff, 11,94 Sauerstoff, was dem Verhältnifs $C_{16}\ H_{25}\ N\ O_2$ entspricht. *Berzelius* hält es für wahrscheinlich, dafs es nur mit einer fremden Materie verunreinigtes Delphinin sey.

In den übrigen *Ranunculaceen*, welche neben Schärfe auch noch narkotisch giftige Eigenschaften zeigen, möchte ein ähnliches organisches Alkali enthalten seyn. — Die wirksame Substanz der rein scharfen Pflanzen aus dieser Familie ist flüchtiger *öl-* und *camphorartiger* Natur (vergl. *Pulsatillencamphor* S. 1064).

## *Emetin (Emetium).*

Das Emetin wurde 1817 von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt, jedoch erst 1820 im reinen Zustande dargestellt. Es findet sich in mehreren im Handel vorkommenden Sorten von Ipecacuanha (von *Callicona* oder *Cephaëlis Ipecacuanha, Psychotria emetica, Richardia scabra* u. a.).

§. 247. Man erhält das Emetin im unreinen Zustande, d. h. mit Säure und Farbstoff verbunden, durch Ausziehen der zerstofsenen Wurzel mit kochendem Wasser, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Digeriren des Rückstandes mit Alkohol, Filtriren der weingeistigen Lösung, Abdestilliren der gröfsten Menge des Alkohols und Verdampfen zur Trockne. So dargestellt bildet es eine feste durchscheinende Masse mit glänzendem muschligem Bruch, die sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, geruchlos ist, sehr scharf bitter ekelerregend schmeckt und von Wasser sowohl wie von Alkohol leicht gelöst wird. Hieraus erhält man das reine Emetin am besten nach *Merck*, indem man es in 4 Th. Wasser löst, welches mit etwas Salzsäure angesäuert ist; diese Lösung wird, so lange ein Niederschlag entsteht, mit Sublimatlösung versetzt. Der voluminöse Niederschlag wird mit *kaltem* Wasser gut

ausgewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Schwefelbarium gefällt, filtrirt, der Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden; die Flüssigkeit wird mit mehr Wasser verdünnt und so lange erhitzt, bis aller Weingeist verjagt ist. Alsdann wird das Emetin durch Aetzammoniak niedergeschlagen und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, wo man es vollkommen rein erhält. — Auch kann man die wässerige Lösung des unreinen Emetins mit essigsaurem Bleioxid versetzen, um die färbenden Theile zu entfernen, das Filtrat mit Hydrothionsäure behandeln, aufs Neue filtriren, mit überschüssiger reiner Magnesia digeriren, das mit sehr kaltem Wasser gewaschene Unlösliche trocknen, mit Weingeist ausziehen, den Auszug verdampfen, mit einer wässerigen Säure auflösen, die Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandeln, filtriren, das Filtrat durch Abdampfen ziemlich stark concentriren, mit Ammoniak, Kali oder Magnesia fällen, den Niederschlag waschen und trocknen, oder den magnesiahaltigen Niederschlag nochmals mit Weingeist ausziehen, und das Filtrat verdampfen. Durch wiederholtes Lösen in Säuren, Behandeln der Lösung mit kalkfreier Thierkohle, und Fällen der *concentrirten* Lösung wie angezeigt reinigt man es ferner. Doch gelingt diese Methode nicht so gut.

Das reine Emetin ist ein weifses Pulver, luftbeständig, geruchlos und fast geschmacklos. Es reagirt deutlich alkalisch. Es ist wenig löslich in kaltem, etwas löslicher in warmem Wasser. Von Alkohol wird es leicht gelöst, aber fast nicht von Aether, Oelen und kaustischer alkalischer Lauge. Es schmilzt schon unter 50°. Mit concentrirter Salpetersäure wird es zuerst in einen gelben harzartigen, bitteren Stoff und hierauf in Oxalsäure zersetzt. Das Emetin neutralisirt die Säuren, bildet aber damit meistens unkristallisirbare Verbindungen; nur die sauren Salze können zum Theil kristallisirt erhalten werden. Sie sind meist leichtlöslich in Wasser, schmecken scharf und bitter. Durch Goldchlorid, Platinchlorid und Iodkalium werden sie braun, durch Sublimat in weifsen Flocken gefällt. Gallustinktur bildet damit eine unlösliche grauweifse Verbindung und wird daher als Gegenmittel gegen die giftige Wirkung des Emetins benutzt. Schon $1/16$ dieses wirkt brechenerregend, 2—4 Gran giftig.

In Frankreich wird unter dem Namen *Emétine colorée* ein unreines, leicht zerfliefsliches, braunes Emetin als Medikament angewendet. Es wird erhalten durch Ausziehen der Brechwurzel mit Alkohol, Verdampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Sättigen der freien Säure durch kohlensaure Magnesia und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit zur Trockne.

*Chiococcin.* — Von *Chiococca racemosa* erhielt *Brandes* durch Behandeln des geistigen Auszugs mit Wasser, Versetzen des Filtats mit Aetzkali, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelsäure, Zerlegen der schwefelsauren Auflösung mit Ammoniak, Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten des von dem anfangs niedergefallenen Pulver getrennten Auszugs einen gelblichweifsen, unkristallisirbaren, firnifsartigen Rückstand, der zerrieben ein weifses Pulver gab, welches in Säuren leicht auflöslich war, mit Schwefelsäure eine theils gummiartige, auf der Oberfläche körnig-kristallinische Masse bildete, die sauer reagirte. Alkalien und Gallustinktur zersetzten diese Verbindung. Diese Substanz stellt ein hellgraues Pulver dar, ist luftbeständig, schmeckt sehr bitter, hinten-

nach kratzend scharf; feuchtes Rhabarberpapier bräunt es. Ist ziemlich löslich in Wasser, die Lösung schäumt stark, leichter löslich in Weingeist; beide Lösungen reagiren schwach alkalisch und schmecken widerlich bitter-scharf. Der wässerigen Lösung noch etwas Chiococcin zugesetzt, blieb sie trübe; Essigsäure hellte die Lösung auf, Aetzammoniak stellte die Trübung wieder her. Beim Erhitzen bläht sich das Chiococcin stark auf, schwärzt sich, brennt mit heller Flamme, unter Rücklassung einer schwierig einzuäschernden Kohle, welche einen Hauch weifser Asche hinterläfst, die aber noch alkalisch reagirt. (*Geiger.*) — Nach *v. Santen* ist das Chiococcin mit Emetin identisch.

*Violin.* Nach *Boullay* ist in der *Viola odorata* eine eigenthümliche Pflanzenbasis enthalten, welche sich von dem Emetin dadurch unterscheidet, dafs sie rothes Lackmus grün färbt und leichter in Wasser, aber weniger in Weingeist löslich ist als das Emetin. Man behandelt das alkoholische Extract der Pflanze mit Aether, kocht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt die Lösung mit Bleioxid, trocknet den Niederschlag und zieht ihn mit Alkohol aus, der beim Verdunsten das Violin als blafsgelbes Pulver hinterläfst. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Oelen, schmeckt scharf, ist schmelzbar, nicht flüchtig, reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren nicht deutlich ausgesprochene Salze. Die schwefelsaure Lösung wird durch Gallussäure gefällt. Es wirkt brechenerregend.

## *Strychnin (Strychnium).*

Dieses organische Alkali wurde 1818 von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt. — Es findet sich in den Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatia oder Ignatia amara), den Krähenaugen (von Strychnos Nux vomica), dem Schlangenholz (Strychnos colubrina), dem Upasgift (von Strychnos tieuté; Cortex angusturae falsae).

§. 248. Man erhält das Strychnin am vortheilhaftesten aus den Krähenaugen nach *Merck*, indem man die Krähenaugen mit so viel Wasser, dem der 8te Theil der angewendeten Krähenaugen Schwefelsäure zugesetzt wurde, dafs die Krähenaugen immer bedeckt sind, 24—36 Stunden in einem bedeckten Kessel kocht, wodurch sie ganz erweicht werden; dann zerquetscht oder mahlt man sie zwischen steinernen Walzen zu einem Brei, was sehr leicht und schnell geht, prefst diesen scharf aus, kocht den Rückstand wieder mit Wasser und prefst aus. Sämmtliche Flüssigkeiten versetzt man mit überschüssigem Aetzkalk, giefst die dunkle Flüssigkeit ab und prefst den Niederschlag aus; behandelt ihn dann 2mal mit einer hinreichenden Menge Alkohol von 0,85 spec. Gew. heifs, destillirt den Weingeist ab und läfst den Rückstand erkalten; entfernt die Flüssigkeit vom gebildeten Niederschlag, wäscht diesen mit *kaltem* Weingeist, so lange sich dieser noch stark färbt, kocht das weifsgraue Pulver mit hinreichend Alkohol und Thierkohle und filtrirt heifs. Beim Erkalten kristallisirt reines Strychnin heraus. Aus der Mutterlauge und den Abwaschflüssigkeiten erhält man den Rest, indem alles verdampft, der Rückstand in Essigsäure aufgelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Aetzammoniak gefällt wird. Den Niederschlag sammelt man nach einigen Tagen und kocht ihn

so lange mit Wasser, als noch nach dem Erkalten Brucin (s. u.) herauskristallisirt. Das Ungelöste ist Strychnin, das man durch Lösen in heifsem Weingeist, Erkalten und Verdampfen kristallisirt erhalten kann. — Aehnlich verfährt man mit den *Ignatiusbohnen* und der *falschen Angusturarinde*. — *Wittstock* kocht die Krähenaugen einmal mit dem doppelten Gewicht Branntwein in der Blase aus und trocknet sie, wodurch sie leichter zu pulverisiren sind (was jedoch im Grofsen etwas schwierig gelingt). Das Pulver wird wiederholt (2- bis 3mal) mit hinreichend Branntwein behandelt, der Weingeist von sämmtlichen Auszügen abdestillirt und das rückständige Flüssige bis auf $1\frac{1}{2}$ Theile der angewendeten Krähenaugen verdampft, dann, so lange ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurem Bleioxid versetzt, filtrirt, das Filtrat zur Hälfte verdampft, mit $\frac{1}{48}$ der angewendeten Krähenaugen Magnesia vermischt und 8 Tage digerirt; der erhaltene Niederschlag durch Auspressen und Aussüfsen mit wenig kaltem Wasser gereinigt, getrocknet und gepulvert, mit dem 6fachen Gewicht Alkohol von 0,835 2- bis 3mal ausgezogen, der Weingeist vom Filtrat abdestillirt, wo das Strychnin als ein weifses Pulver herausfällt. Aus der Mutterlauge erhält man beim fernern Verdunsten noch etwas Strychnin und später Brucin. Ersteres wird gereinigt, indem man es in genau hinreichender Menge sehr verdünnter Salpetersäure auflöst und bei gelinder Wärme verdampft, wo zuerst salpetersaures Strychnin anschiefst, welches wie angeführt durch Ammoniak oder Magnesia zerlegt, in Alkohol gelöst und kristallisirt wird. — *Duflos* zieht die geraspelten Krähenaugen mit Weingeist von 0,88 spec. Gew., dem $\frac{1}{256}$ Schwefelsäure von 1,63 spec. Gew. zugesetzt wurde, wiederholt aus, digerirt die Auszüge mit Knochenkohle, filtrirt und destillirt den Weingeist ab; der Rückstand wird, wenn er nicht die Hälfte der angewandten Krähenaugen beträgt, mit hinreichend Wasser versetzt, dann so lange unter beständigem Rühren doppeltkohlensaures Kali zugesetzt, bis die Flüssigkeit etwas alkalisch reagirt, nach einiger Zeit filtrirt, und das Filtrat mit Aetzkali gefällt; nach 24 Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser, trocknet und zerreibt ihn und übergiefst ihn mit dem 4fachen Gewicht wasserfreiem Weingeist, schüttelt öfter, filtrirt nach einigen Stunden und wiederholt die Operation, dann kocht man das getrocknete Ungelöste wiederholt mit Wasser, bis das erkaltete Filtrat nicht mehr durch concentrirte Salpetersäure geröthet wird; trocknet dann das Strychnin oder löst es in kochendem Alkohol und läfst es kristallisiren. — *Ferrari* zieht die Krähenaugen wiederholt mit schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuertem Wasser aus; zerlegt die Auszüge mit überschüssigem Kalk, versetzt die Mutterlaugen wieder mit etwas Säure, verdampft bis auf wenig Rückstand, der wieder mit Kalk versetzt wird. Die Niederschläge zieht er mit heifsem Alkohol aus; destillirt den Weingeist vom Filtrat ab, und reinigt das Strychnin durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, Thierkohle u. s. w. wie oben. (Vergl. auch *Winckler* im Magazin für Pharmacie Bd. 19. S. 261.) — Auch kann man im Kleinen die Krähenaugen fein raspeln, mit Wasser befeuchten, so dafs sie stark zusammenballen, einige Zeit kalt anziehen lassen, und sie mit kaltem Wasser in der Realschen Presse extrahiren. (Die Masse mufs *gleichförmig verbreitet und ganz locker* in die Presse gebracht werden, damit das Wasser [jedoch, wie immer bei der Presse, langsam] durchdringe; man läfst so lange Wasser durchlaufen, bis dieses nur noch mäfsig bitter schmeckt.) Der Auszug wird zur Trockne verdampft, und mit Weingeist digerirt, so lange dieser etwas aufnimmt. Das Filtrat wird bis auf weniges Flüssige verdunstet, mit reiner Magnesia versetzt, digerirt, in gelinder Wärme fast zur Trockne verdampft, dann mit kaltem Wasser gewaschen, und durch Einschlagen zwischen Fliefspapier und Pressen die Feuchtigkeit möglichst entfernt. Der trockene Rückstand wird mit gewöhnlichem Alkohol heifs behandelt, so lange dieser etwas löst, und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Durch Behandeln mit

schwachem Weingeist, wiederholtes Lösen in starkem, und Kristallisiren oder Behandeln mit heifsem Wasser oder verdünnter Salpetersäure befreit man es von Brucin. — *Corriol* zieht die Krähenaugen mit kaltem Wasser aus, aber er macerirt dieselben 8 Tage damit, und wiederholt die Operation dreimal. *Robiquet* macht hiergegen den gegründeten Einwurf, dafs der Auszug leicht in Gährung gehen und zum Theil verderben könne (also ist die eben angegebene Methode vorzuziehen). Den Auszug verdampft er nur zur Syrupsdicke, vermischt ihn mit Alkohol, destillirt den Weingeist von dem Filtrat ab und nimmt den zur Extractdicke verdampften Rückstand mit kaltem Wasser auf, filtrirt, um das Fett abzuscheiden, erwärmt das Filtrat, versetzt es mit Kalkmilch im Ueberschufs, behandelt den getrockneten und gewaschenen Niederschlag mit starkem Alkohol in der Hitze, filtrirt und dampft ab; macerirt das unreine Strychnin mit etwas schwachem Alkohol, um die färbenden Theile und Brucin zu entfernen, löst es in starkem kochenden Alkohol und überläfst die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wo das Strychnin schön herauskristallisirt. — *Henry* verfährt auf ähnliche Art; nur *kocht* derselbe die gepulverten Krähenaugen wiederholt mit Wasser, versetzt den zur Syrupsdicke verdampften Auszug mit Kalk etwas im Ueberschufs, behandelt die Masse mit Weingeist, destillirt denselben von dem Filtrat ab, und reinigt das Strychnin durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Kristallisiren; oder durch Auflösen desselben in sehr verdünnter Salpetersäure, Behandeln der Flüssigkeit mit thierischer Kohle, Fällen des Strychnins mit Ammoniak, Lösen des gewaschenen Niederschlags in Weingeist und Kristallisiren. — Die ursprüngliche Vorschrift von *Pelletier* und *Caventou*, es aus den Ignatiusbohnen darzustellen, war: die zerkleinerten Bohnen erst mit Aether auszuziehen, um das Fett zu entfernen; dann sie wiederholt mit Weingeist zu behandeln, bis sie erschöpft sind, die weingeistigen Auszüge durch Destilliren und Abdampfen in die Enge zu bringen, mit wässerigem Kali zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht, oder mit Magnesia zu digeriren; das erhaltene Unlösliche mit kaltem Wasser zu waschen, dann mit Alkohol kochen und filtriren; aus dem mit wenig Wasser versetzten Filtrat kristallisirt das Strychnin beim freiwilligen Verdampfen. — Aehnlich verfuhren sie mit Krähenaugen, nur versetzten sie die wässerige Lösung, um die färbenden öligen Theile zu entfernen, so lange ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurem Bleioxid, und reinigten das von dem Niederschlag durch Filtriren befreite Flüssige mit Hydrothionsäure vom Bleigehalt (wobei sich dieselbe ebenfalls entfärbt), bevor sie es mit Kali oder Magnesia versetzten. Da hiebei Strychnin gefällt wird, so unterliefsen sie später die Behandlung mit Bleisalz, sondern behandelten das vom Fett u. s. w. durch Filtriren befreite Extract sogleich mit Magnesia, wuschen den Niederschlag mit kaltem Wasser, lösten ihn in kochendem Alkohol und dampften den Auszug zur starken Syrupdicke ab, der in kurzer Zeit körnig wird; dann wuschen sie denselben mit schwachem kalten Weingeist und lösten ihn in starkem in der Hitze, wo beim Verdunsten Strychnin anschiefst. In den Mutterlaugen und Abwaschwassern ist, neben wenig Strychnin, vorzüglich Brucin enthalten.

*Erklärung:* Aehnlich wie bei Morphin. Die Krähenaugen sind jedoch wegen ihrer Härte und Zähigkeit schwierig zu zerkleinern, daher sie *Merck* mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend erhitzt, wodurch der harte Schleim in Zucker verwandelt wird und die Faser ganz erweicht. Das Strychnin ist in den Pflanzen an eine Säure, sogenannte Igasursäure, gebunden, von der es durch Alkalien getrennt, als sehr schwerlöslich in Wasser ausgeschieden, und auf ähnliche Art gereinigt wird. — Die Reinigung von Brucin gründet sich auf dessen leichtere Löslichkeit in Wasser und wässerigem Weingeist, und die leichtere Löslichkeit des salpetersauren Brucins.

**§. 249.** Die *Eigenschaften* des Strychnins sind: Es kristallisirt beim freiwilligen Verdunsten aus der wässerig-

geistigen Lösung in blendend weifsen, glänzenden, regelmäfsigen Octaedern, oder in sehr kleinen vierseitigen Prismen, mit eingedrückten vierseitigen Pyramiden zugespitzt. Beim schnellen Verdampfen und Erkalten der Lösung erhält man es als ein weifses körniges Pulver. Ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt sehr bitter, mit einem unangenehmen, gleichsam metallischen Nachgeschmack. Wirkt schon in sehr kleinen Dosen äufserst giftig (Gegengifte nach *Doune: Iod-* und *Brom-Tinktur* [?]. — Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 29. S. 289). — Es ist nicht schmelzbar, nicht flüchtig und wird durch Hitze leicht zerstört. Concentrirte Salpetersäure löst es, wenn es *ganz rein* ist, mit gelber oder grünlichgelber Farbe auf, welche durch Zinnsolution nicht verändert wird; enthält es aber noch Brucin, so färbt sich die Auflösung *schön amarantroth*, dann *gelb* (s. u.). Concentrirte Schwefelsäure färbt es braunroth, später violett; *Merck*. — Es erfordert 7000 Theile kaltes und 2500 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Die 100fach verdünnte Lösung schmeckt noch merklich bitter. Silber- und Goldsolution färben die Lösung unter Lichteinflufs, erstere bräunlichroth, letztere bläulich; die violette Lösung des mineralischen Chamäleons färbt sie grün, Gallustinktur trübt sie weifs; *Duflos*. Auch in Weingeist ist Strychnin etwas schwer löslich, und zwar weit schwerer löslich in absolutem, der es kaum angreift, als in wasserhaltigem. Weingeist von 0,870 spec. Gew. löst nach *Duflos* 5 Procent, und Branntwein von 0,934 nach *Merck* $1/_{240}$ bei gewöhnlicher Temperatur. In Aether ist es unlöslich, eben so in ätzenden Alkalien.

Man schlägt das Strychnin und einige der im folgenden § beschriebenen Strychninsalze als Arzneimittel vor. Gröfste Vorsicht hiebei.

§. 250. Das Strychnin neutralisirt die Säuren vollständig, und bildet mit ihnen die *Strychninsalze*, welche durch Auflösen des Strychnins in *verdünnten* Säuren und sehr gelindes Verdunsten der Lösungen erhalten werden. Die Strychninsalze sind meistens kristallisirbar und leicht löslich in Wasser, schmecken überaus bitter und wirken äufserst giftig; in der Hitze sind einige etwas flüchtig; *Ferrari*. Wässeriges Chlor trübt die Lösung der Strychninsalze stark, chlorsaures Kali und Iodkalium bewirken weifse Niederschläge, Goldauflösung und Platinauflösung gelbe Niederschläge, *Merck*; auch Gallustinktur fällt sie stark. Aetzende Alkalien zerlegen sie und schlagen Strychnin als ein weifses Pulver nieder (in sehr verdünnten Lösungen entsteht erst Trübung und ein kristallinischer Niederschlag, wenn man die Wände des Gefäfses mit einem Glasstab stark reibt; *Merck*). — Man kennt bis jetzt:

*Salzsaures Strychnin.* Formel: $\overset{+}{Sr}, Cl_2 H_2$. Kristallisirt in warzenförmig zusammengehäuften Nadeln, welche an der Luft undurchsichtig werden. In Wasser ist es viel löslicher als das schwefelsaure Salz. Bei Erhitzung bis zur beginnenden Zersetzung der Basis entwickelt sich Salzsäure. Wird Chlorgas in mit Wasser angerührtes Strychnin geleitet, so löst es sich, wahrscheinlich unter Bildung von chlorsaurem und salzsaurem

Salz, auf; beim Abdampfen wird die Masse braun. Quecksilber-Chlorid und -Cyanid, so wie salpetersaures Quecksilberoxid, fällen das Salz als weifse flockige (aus sehr verdünnten Lösungen kristallinische, *Winkler*) Doppelverbindung. Durch Platinchlorid wird ein gelbes Doppelsalz gefällt, welches 17,82 p. c. Platin enthält.

*Iodwasserstoffsaures Strychnin.* Kleine weifse Blättchen oder glatte Nadeln; in kaltem Wasser ist es so unlöslich, dafs es aus der Lösung anderer Strychninsalze durch Iodkalium gefällt wird. Das S. 1161 erwähnte Iodstrychnin enthält nach *Regnault* auf 1 At. Strychnin 3 At. Iod.

*Cyanwasserstoffsaures Strychnin* wird durch Auflösung der Basis in der Säure erhalten und kristallisirt beim Abdampfen der Lösung, die Eisensalze mit blauer Farbe fällt.

*Schwefelcyanwasserstoffsaures Strychnin* wird erhalten durch Mischung einer wässerigen Lösung eines Strychninsalzes mit einer Lösung von Schwefelcyankalium; hierbei trübt sich die Flüssigkeit und beim Umrühren fällt das Salz in weifsen Sternchen kristallisirt nieder. Beim Erhitzen bis zu 70° löst es sich und kristallisirt beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln. Man kann auf diese Weise $^1/_{375}$ Strychnin in der Flüssigkeit entdecken; nach *Artus* soll diese Reaction bei medicolegalen Fällen zur Aufsuchung kleiner Mengen von Strychnin sehr anwendbar seyn. — Wird Schwefelwasserstoff in mit Wasser angerührtes Strychnin geleitet, so wird es gelöst, beim Verdampfen der Lösung aber entweicht der Schwefelwasserstoff und die Basis fällt kristallinisch nieder. Auch durch Alkalien wird es aus der Lösung gefällt.

*Schwefelsaures Strychnin, neutrales.* Formel: $\overset{+}{Sr}, SO_3, 8aq$. Kristallisirt in farblosen durchsichtigen, glasglänzenden, rectangulären Säulchen oder Würfeln, die an der Luft undurchsichtig werden. Lufttrocken enthält es 8 At. Kristallwasser, von denen 7 At. = 13,7 p. c. beim Trocknen in höherer Temperatur ausgetrieben werden. Bei gelinder Hitze schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser und erstarrt nach dessen Verdampfung. Es ist theilweise flüchtig, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. — Mit überschüssiger Schwefelsäure bildet das Strychnin ein *saures* in Nadeln kristallisirendes *Salz*, welches zugleich bitter und sauer schmeckt. Durch Abwaschen mit Aether entfernt man die anhängende Säure. — Wird schwefelsaures Kupferoxid mit Strychnin gekocht, so schlägt dieses einen Theil Kupferoxid nieder und aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man durch Abdampfen ein in langen grünen Nadeln kristallisirtes Doppelsalz.

*Salpetersaures Strychnin, neutrales.* Formel: $\overset{+}{Sr}, N_2O_5, aq$. Wird durch genaues Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Strychnin erhalten und schiefst beim Abdampfen in perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln an. Es ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem, nur sehr wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Trocken etwas über 100° erwärmt wird es gelb, bläht sich auf und verpufft ohne Feuer mit Hinterlassung von Kohle. — Das *saure Salz* entsteht durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu der lauwarm gesättigten Lösung des neutralen Salzes, woraus es beim Erkalten in sehr feinen Nadeln kristallisirt. Beim Trocknen wird es roth, beim Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung.

*Iodsaures Strychnin* erhält man durch wechselseitige Zersetzung von iodsaurem Baryt mit schwefelsaurem Strychnin in Gestalt langer, dem Cyanquecksilber ähnlichen Nadeln. (*Pelletier.*)

*Phosphorsaures Strychnin.* Durch Auflösen von Strychnin in heifser verdünnter Phosphorsäure und Erkalten erhält man dieses Salz in kleinen glänzenden Schuppen. Es enthält nach *Regnault* auf 1 At. Phosphorsäure 1 At. Strychnin und 1 At. Wasser, eine Zusammensetzung, die nicht rich-

tig seyn kann, da die Phosphorsäure zu ihrer Neutralisation drei Atome Basis bedarf, von denen nur 1 Atom (1 At. Strychnin und 1 At. Wasser sind nur einem Atom eines Metalloxids äquivalent) hiernach vorhanden wäre. Die auf den gefundenen Kohlenstoffgehalt richtiger berechnete Formel ist $P_2O_5$, $SrH_2O$, 2aq. Nach dieser Formel mufs das Strychnin 44 Atomen Kohlenstoff enthalten.

*Kohlensaures Strychnin.* Aus Strychninsalzlösungen durch kohlensaure Alkalien als weifse Flocken gefällt. Auch wird es erhalten, wenn man Kohlensäure in mit Wasser vertheiltes Strychnin leitet, wodurch dieses gelöst wird. Beim Stehen an der Luft fällt allmählig das neutrale Salz in kleinen Kristallkörnern heraus. Es ist nicht unlöslich in Wasser.

*Oxalsaures, weinsaures* und *essigsaures Strychnin* sind sehr leicht löslich in Wasser, mit Ueberschufs an Säure kristallisiren sie leicht. Die Lösung des essigsauren wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, Zusatz von Salzsäure bewirkt einen kristallinischen Niederschlag.

*Eichengerbsaures Strychnin* ist ein schwerlöslicher Niederschlag, der aber in Lösungen, die nur 0,1 p. c. Strychnin enthalten, nicht mehr entsteht.

Das Strychnin und seine Salze gehören zu den heftigsten Giften, und letztere sind wegen ihrer Löslichkeit meist noch weit giftiger als die Basis selbst. Sowohl innerlich genommen als in Wunden gebracht wirken sie schnell tödtlich. Man hat Galläpfelinfusion und Thee als Gegenmittel empfohlen wegen der darin enthaltenen Gerbsäure. Als Heilmittel wird es gegen Lähmungen in kleinen Dosen, wie $1/_{12}$ Gran, angewendet, besonders das nach *Wittstock's* Methode (S. 1224) erhaltene salpetersaure Salz.

### *Brucin.*

*Synonyme: Caniramin (Geiger).*

Dieses organische Alkali wurde ebenfalls von *Pelletier* und *Caventou* 1819 entdeckt. — Es findet sich in der *falschen Angustura-Rinde* (von einer *Strychnosart,* nicht von Brucea ferruginea, wie man bisher glaubte). Auch in den oben genannten Strychnosarten fanden *Pelletier* und *Caventou,* neben Strychnin, Brucin. — Formel und Zusammensetzung s. S. 1164.

§. 251. Man erhält das Brucin bei Bereitung des Strychnins. Es ist in den Abwaschflüssigkeiten, welche zur Reinigung des brucinhaltigen Strychnins dienten, enthalten. Sie werden verdampft und das Brucin durch Lösen in absolutem Alkohol und Umkristallisiren gereinigt. *Wittstock* sättigt diese mit Salz- oder Schwefelsäure, zerlegt die vom Weingeist befreite Flüssigkeit mit Kalkmilch, zieht den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol aus, neutralisirt wieder mit Säure, reinigt mit Thierkohle, überläfst die Lösung der freiwilligen Verdunstung, sucht durch Umrühren die regelmäfsige Kristallisation zu hindern, reinigt das ausgeschiedene Brucinsalz durch Kristallisation, zerlegt es mit Ammoniak und verfährt wie vorher. — *Duflos* sättigt die Abwaschflüssigkeiten mit Schwefelsäure, dampft bis auf ungefähr den 100sten Theil Brucingehalt ab, versetzt die Lösung mit doppeltkohlensaurem Kali, bis sie schwach alkalisch reagirt, filtrirt und schlägt Brucin mit überschüssigem Aetzammoniak nieder, nach einiger Zeit kristallisirt es heraus. — *Pelletier* und *Caventou* erhielten es zuerst aus der falschen Angusturarinde, indem sie die Rinde anfangs wie die Strychnosarten behandelten, dann den Auszug mit Magnesia versetzten, das Unlösliche auswuschen; in der Flüssigkeit war Brucin enthalten; diese sättigten sie mit Kleesäure, dampften ab, und wuschen das trockene kleesaure Brucin mit bis auf 0° erkältetem absoluten Alkohol, lösten es in Wasser, versetzten es mit Kalk oder Magnesia, dampften zur Trockne ab,

digerirten den trockenen Rückstand mit Alkohol, filtrirten, versetzten das Filtrat mit wenig Wasser, und überliefsen es der freiwilligen Verdunstung.

*Erklärung:* Wie bei Strychnin. Die Trennung des Brucins von Strychnin gründet sich auf dessen leichtere Löslichkeit in Wasser und starkem Weingeist. Bei der ursprünglichen Vorschrift, wo Brucin in der Flüssigkeit gelöst blieb, während Strychnin niederfiel, verband man es mit Kleesäure, weil dieses Salz in kaltem absoluten Weingeist unlöslich ist und so auf angeführte Art von fremden Theilen befreit werden konnte.

§. 252. Die *Eigenschaften* des Brucins sind: Es kristallisirt aus seiner wässerig-geistigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in weifsen, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, welche zuweilen einige Linien dick sind; häufig aber in sternförmig gruppirten Nadeln oder in unregelmäfsig zusammengehäuften, perlmutterglänzenden Blättchen. Bei Fällung eines Brucinsalzes mit Ammoniak erhält man es zuweilen anfangs als ein flüssiges Oel, welches erst nach einiger Zeit in Berührung mit Wasser kristallinisch wird; *Wittstock.* Ist luftbeständig, geruchlos, und schmeckt sehr bitter. Wirkt giftig, doch minder energisch als Strychnin (Gegengifte wie bei Strychnin, S. 1226). — Das kristallisirte enthält nach *J. L.* 16,6, nach *Regnault* 15,55 p. c. Wasser. Es schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser, beim Erkalten erstarrt es zu einer wachsähnlichen Masse, die gepulvert und mit Wasser in Berührung in einigen Tagen das Kristallwasser wieder aufnimmt. Auch die klebrige zähe Masse, welche von kaustischem Alkali aus dem Extract von Krähenaugen gefällt wird, ist wasserfreies Brucin, welches, in reines Wasser gebracht, aufschwillt und zerfällt, indem sich einerseits das Wasser damit zu Hydrat verbindet, andererseits fast alle mit niedergefallene färbende Substanz löst. Es bedarf 850 Th. kalten und 500 Th. kochenden Wassers zur Lösung; mit färbenden organischen Theilen verunreinigt ist es noch löslicher. In Weingeist, sowohl wässerigem als absolutem, ist es leicht löslich; in Aether und fetten Oelen ist es unlöslich, wenig löslich in ätherischen Oelen. In der Hitze wird es leicht zerstört. Concentrirte Salpetersäure färbt es erst hochroth, dann gelb, durch Zinnsolution wird diese Lösung violett unter Bildung eines gleichgefärbten Niederschlages, wodurch es sich von Morphin und *reinem* Strychnin unterscheidet. Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst rosenroth, dann gelb und gelbgrün (*Merck*). Die wässerige Lösung wird durch fixe Alkalien gefällt, durch Gold- und Platinchlorid getrübt, und durch Gallustinktur stark gefällt.

§. 253. Mit Säuren bildet es die *Brucinsalze,* welche meist kristallisiren, leichtlöslich in Wasser sind und sehr bitter schmecken. Aufser durch die Alkalien und alkalischen Erden wird die Basis daraus auch durch Morphin und Strychnin abgeschieden.

*Salzsaures Brucin.* Formel: $\overset{+}{Br}$, $Cl_2 H_2$. Nach *J. L.* nehmen 100 Theile trocknes Brucin 13,06, nach *Regnault* 9,3 salzsaures Gas auf. Mit

Platinchlorid giebt salzsaures Brucin eine gelbe pulverige Doppelverbindung, welche nach *J. L.* 16,16, nach *Varrentrapp* und *Will* 16,59 Platin enthält. Es ist leicht löslich in Wasser, kristallisirt in vierseitigen schief-abgestumpften Säulen, die oft haarfein sind.

*Iodwasserstoffsaures Brucin.* Durchsichtige, vierseitige Blättchen, oder kurze farblose Prismen, schwerlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Dieses Salz giebt mit Iodsäure einen braunen Niederschlag, welcher (Brucin-Biiodür) 6 At. Iod auf 1 At. Brucin enthält; die andere S. 1161 erwähnte Iodverbindung enthält nur drei Atome Iod.

*Schwefelsaures Brucin* enthält 1 At. Brucin, 1 At. Schwefelsäure und 8 At. Wasser.

*Salpetersaures Brucin, neutrales.* Formel: $\overset{+}{Br}, N_2O_5 + 5aq.$ Trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Das *saure Salz* kristallisirt leicht in grofsen, vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen. Beim Erhitzen wird es roth, nachher schwarz und verpufft mit Feuererscheinung. Zur Scheidung des Brucins vom Strychnin benutzt man vortheilhaft diese sauren Salze. Das schwerlösliche Brucinsalz schiefst zuerst an in harten Kristallen, die sich leicht von den weichen, biegsamen Nadeln des Strychninsalzes unterscheiden.

*Phosphorsaures Brucin* mit Ueberschufs an Säure bildet grofse, rechtwinklige, tafelartige Kristalle mit stark abgestumpften Endkanten, welche an der Luft verwittern und leicht löslich sind. Das *oxalsaure Salz* kristallisirt in langen Nadeln, das *essigsaure* nicht.

Das Brucin und seine Salze hat eine dem Strychnin ähnliche giftige Wirkung, aber um sie in demselben Grade hervorzurufen, bedarf man einer bei weitem gröfseren Menge.

## *Jervin.*

Von *E. Simon* in der Wurzel von *Veratrum album (Radix Hellebori albi)* entdeckt, worin es nebst Veratrin und Sabadillin enthalten ist. Das alkoholische Extract der Wurzel wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und die geklärte salzsaure Lösung durch kohlensaures Natron gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, der Alkohol abdestillirt, wobei das meiste zu einer kristallinischen Masse gesteht. Durch Auspressen entfernt man den gröfsten Theil des nicht kristallinischen Veratrins. Wird der Rückstand nochmals in Weingeist angerührt und ausgeprefst, so erhält man das Jervin fast rein. Die abgeprefste Flüssigkeit enthält noch viel Jervin, man verdampft zur Trockne und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, die das Veratrin leicht löst, während das schwefelsaure Jervin schwerlöslich ist. Nach *Will* ist das Jervin weifs, kristallinisch, schmilzt beim Erhitzen zu einer ölartigen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit rufsender Flamme ohne Rückstand. In Wasser ist es fast unlöslich, aber löslich in Alkohol. Seine Verbindungen mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind in Wasser und Säuren schwerlöslich; das essigsaure Salz löst sich leicht in Wasser, woraus es durch die drei erwähnten Mineralsäuren, so wie durch Ammoniak, in voluminösen Flocken gefällt wird. *Will* fand, dafs das lufttrockne bei 130° 6,88 p. c. Wasser verliert. Es bildet mit Platinchlorid einen hellgelben, flockigen, leicht und unzersetzt auswaschbaren Niederschlag, den man am besten erhält durch Fällung von essigsaurem Jervin mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorid. Es wurden bei der Verbrennung 14,55—14,33 p. c. Platin als Rückstand erhalten. — Formel und Zusammensetzung s. S. 1163.

## *Curarin.*

Diese Pflanzenbase wurde von *Boussingault* und *Roulin* entdeckt; später wurden ihre Versuche von *Pelletier* und *Petroz* wiederholt und be-

stätigt. Das *Curarin* ist in einer Substanz enthalten, die Curara oder Urari genannt wird und deren sich die Indianer des mittägigen Amerika's zum Vergiften der Pfeile bedienen. Nach *Humboldt* soll diefs erhalten werden durch Behandlung mit Wasser einer zu der Familie der Strychneen gehörenden Pflanze, einer Liane, *Mavacure* genannt. Das wässerige Extract wird dann mit einem gummihaltigen Extracte einer andern Pflanze gemischt, um ihm dadurch Consistenz zu geben. In Wunden gebracht tödtet es schon in wenigen Minuten, kann aber ohne schädliche Folgen verschluckt werden. Nach *Boussingault* und *Roulin* wird zur Darstellung des Curarins das Curara gepulvert, mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit von dem sich absetzenden Harze abgegossen, durch Thierkohle entfärbt und mit Galläpfelinfusion gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Wasser angerührt und zum Kochen erhitzt, so lange mit kristallisirter Oxalsäure versetzt, bis er vollständig gelöst ist. Durch Magnesia fällt man die Oxalsäure und Gerbsäure aus, während das Curarin gelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, der die noch beigemengte oxalsaure Magnesia ungelöst läfst. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne verdunstet. *Pelletier* und *Petroz* stellen das Curarin dar, indem sie das alkoholische Extract mittelst Aether von Harz und Fett befreien, den Rückstand in Wasser lösen, durch Bleiessig fremde Beimengungen ausfällen, das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff entfernen und durch Thierkohle entfärben. Die filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet, mit in wasserfreiem Alkohol gelöster Schwefelsäure gemischt, um die Essigsäure auszutreiben (besser wird mit Wasser verdünnte Schwefelsäure angewandt, *Berzelius*), die Schwefelsäure durch Baryterdehydrat gefällt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet.

Das so erhaltene Curarin bildet eine unkristallinische, gelbliche, hornähnliche, nur in dünnen Splittern durchsichtige, an der Luft zerfliefsliche Masse, von sehr bitterem Geschmack, mit deutlich alkalischer Reaction auf Lackmus und Curcuma. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Terpentinöl. In der Hitze verkohlt es unter Verbreitung eines hornartigen Geruches und verbrennt. Wahrscheinlich kann es theilweise unzersetzt sublimiren. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure verbindet es sich zu neutralen, bitterschmeckenden, unkristallisirbaren Salzen. Von Gerbsäure wird es gefällt. Es wirkt noch giftiger als das Curara, woraus es erhalten worden ist.

## *Corydalin.*

Von *Wackenroder* entdeckt. Er fand es in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *fabacea*. Zu seiner Darstellung werden die getrockneten Wurzeln gröblich gepulvert und mehrere Tage mit Wasser macerirt. Die dunkelrothe, schwach sauer reagirende Lösung wird filtrirt und mit Alkali versetzt bis zu schwach alkalischer Reaction, wodurch das Corydalin als grauer Niederschlag gefällt wird. Durch nochmaliges Ausziehen der Wurzel mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und nachheriges Uebersättigen der Lösung mit Alkali wird noch mehr Corydalin erhalten, welches jedoch schwerer zu reinigen ist als das zuerst erhaltene. Man trocknet den Niederschlag, kocht ihn mit Alkohol aus, bis dieser nichts mehr löst, destillirt diesen ab und verdampft den Rückstand zur Trockne, übergiefst ihn mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Corydalin gelöst wird und ein eingemengtes grünes Harz gröfstentheils zurückbleibt. Die saure Flüssigkeit sättigt man nach und nach mit Alkali. Zuerst wird noch etwas einer gefärbten Materie gefällt, die man trennt; bei weiterem Zusatz fällt das Corydalin farblos nieder, nimmt aber beim Abwaschen eine graue Farbe an. Nach *Winkler* erhält man das Corydalin am besten durch Zer-

stofsen der frischen Wurzel und Auspressen des Saftes. Dieser wird in der Wärme coagulirt, mit Bleizuckerlösung, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, versetzt und filtrirt. Durch Schwefelsäure schlägt man das Blei aus der Flüssigkeit nieder und fällt nachher durch Ammoniak das Corydalin. Es wird getrocknet in 12—16 Th. Alkohol von 80 p. c. gelöst, mit Blutkohle digerirt, heifs filtrirt und zur Kristallisation in gelinder Wärme verdunstet. Durch Zusatz von viel Wasser kann es pulverförmig gefällt werden.

Im trocknen Zustande bildet es leichte, nicht zusammenhängende, graulichweifse Massen, welche stark abfärben. Es ist geruch- und geschmacklos, sehr löslich in Alkohol, besonders wasserfreiem, mit grünlicher Farbe. Aus der heifs gesättigten Lösung kristallisirt es in Prismen, beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich schuppig ab. Die Lösung bläut geröthetes Lackmus. Im Sonnenlicht wird es dunkler und grünlich. Schon unter 100° schmilzt es zu einer kristallinisch erstarrenden Masse. Auch in Aether ist es löslich, aber in kaltem Wasser nur sehr wenig, etwas mehr in heifsem. Auch in alkalischen Flüssigkeiten ist es etwas löslicher als in Wasser, wefshalb man bei der Fällung aus seinen Salzlösungen einen zu grofsen Ueberschufs vermeiden mufs.

Salpetersäure zersetzt das Corydalin und färbt sich damit intensivroth, selbst in sehr verdünnten Lösungen wird es dadurch noch angezeigt. Auch durch Galläpfelinfusion wird es gefällt. Seine Verbindung mit Salzsäure kristallisirt nicht, bildet aber mit Quecksilberchlorid ein unlösliches Doppelsalz (*Winkler*). Mit Essigsäure giebt es ein kristallinisches, sehr leicht in Wasser lösliches Salz. Verdünnte Schwefelsäure mit überschüssigem Corydalin digerirt, bildet damit ein kristallinisches Salz. Die an Schwefelsäure reichere Verbindung, beim Verdunsten der Flüssigkeit erhalten, bildet eine gummiartige, an der Luft unveränderliche, sehr leicht lösliche Masse.

## *Carapin.*

Nach *Boullay*, *Petroz* und *Robinet* in der Rinde und dem Oele von *Carapus guianensis* enthalten. Es ist schön weifs, perlfarben, schmeckt sehr bitter, schmilzt unter Verbreitung eines widerlichen Geruches, ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich in Aether, reagirt alkalisch, wird durch Gerbsäure gefällt. Das salzsaure und essigsaure Salz kristallisirt und ist löslich in Wasser.

*Cusparin.* — Von *Saladin* in der ächten Angusturarinde (von *Bonplandia trifoliata* oder *Cusparia febrifuga*) dargestellt. — Durch Ausziehen der Rinde mit kaltem wasserfreiem Alkohol und freiwilliges Verdunsten bei einer Temperatur von —9°. Die erhaltenen, mit einer extractähnlichen Masse gemengten Kristalle werden geprefst, mit Wasser und Aether gewaschen, in Alkohol von 0,833 spec. Gew. aufgelöst, die Auflösung mit Bleioxidhydrat geschüttelt, filtrirt und in niedriger Temperatur verdampft. — Bildet unregelmäfsige Tetraeder, schmilzt in gelinder Wärme, indem es 23,09 p. c. an seinem Gewicht verliert. Wasser löst davon bei 15° 0,54 p. c., bei 60° 0,71 p. c., bei 100° 1,1 p. c.; Alkohol von 0,853 löst bei 12° 37 p. c. auf; es ist unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Durch Chlor wird es unter Zersetzung gelb, durch Iod und Brom braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich und durch Schwefelsäure braunroth; durch Alkalien wird es nicht verändert. Die wässerige Lösung wird durch Eisen-, Blei- und Zinnsalze nicht gefällt; Gallustinktur bringt in der wässerigen und alkoholischen Auflösung einen käsigen Niederschlag hervor.

## *Daphnin.*

Von *Vauquelin* in dem Seidelbast und andern Daphnearten aufgefunden. Wird erhalten durch Digeriren der zerschnittenen Rinde mit Wasser,

Vermischen mit Magnesia und Destillation. Das Destillat besitzt einen scharfen reizenden Geruch und Geschmack, soll alkalisch reagiren, durch Säuren gesättigt werden, und mit Salpetersäure und Schwefelsäure Salze geben, welche in glänzenden weifsen Nadeln kristallisiren, essigsaures Blei weifs, sammetartig glänzend, Kupfersalze grün, Silbersalze weifs, bald roth werdend fällen. *Vauquelin* selbst läfst es dahingestellt seyn, ob das Daphnin nicht nur eine Verbindung von Ammoniak mit einem flüchtigen Pflanzenstoff sey. *Bär* und *Gmelin* konnten es nicht erhalten.

*Fumarin*, nach *Peschier* in *Fumaria officinalis* enthalten, wird auf dieselbe Art wie dieses dargestellt und läfst sich davon durch seine Löslichkeit in Wasser und Weingeist unterscheiden. Es schmeckt bitter, ist unlöslich in Aether und fällt Leimlösung.

*Bebeerin*. Von *Rodie* in der Rinde eines von den Einwohnern des brittischen Guyana's Bebeeru genannten Baumes, die gegen Fieber angewandt wird, aufgefunden. Es soll dem Chinin sehr nahe stehen, jedoch in seinen Salzen davon verschieden seyn. Ist vielleicht nur unreines Chinin.

## *Sanguinarin.*

Von *Dana* in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* aufgefunden. Man zieht die Wurzel mit wasserfreiem Alkohol aus, mischt die Lösung mit wässerigem Ammoniak, wodurch ein rother Niederschlag entsteht, der gewaschen, mit Wasser und Thierkohle gekocht und nach dem Abgiefsen des Wassers in Alkohol gelöst wird. Beim Verdunsten bleibt das Sanguinarin als perlgraue oder weifse Masse zurück. Es wird an der Luft gelb, bräunt Curcuma, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bildet mit den Säuren rothe Salze.

## *Azadirin.*

Nach *Piddington* soll in *Melea Azadirachta* eine alkalisch reagirende Substanz enthalten seyn, welche ein Salz mit Schwefelsäure bildet, was als Surrogat des Chinins vorgeschlagen wird.

## *Capsicin.*

Nach *Braconnot* in der Samenhülse des spanischen Pfeffers (*Capsicum annuum*) enthalten. Man zieht die Samenhülse mit Alkohol aus. Beim Abdampfen scheidet sich stark gefärbtes Wachs ab, welches man trennt, dann die Flüssigkeit zur Extractconsistenz verdampft und mit Aether auszieht, worin sich nur das Capsicin löst. Beim Verdampfen bleibt es als eine weiche, harzartige, gelb- oder rothbraune, anfangs balsamisch, dann unerträglich, sehr anhaltend brennend schmeckende Substanz zurück, die beim Erwärmen einen selbst bei grofser Vertheilung zum Husten und Niesen reizenden Rauch giebt. Der Luft ausgesetzt erhärtet es allmählig. Durch Chlor wird es gebleicht. In Wasser ist es etwas löslich, leichtlöslich mit rothbrauner Farbe in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge. Mit Baryt bildet es eine unlösliche Verbindung. In Essig ist es etwas löslich. — *Witting* scheint es reiner dargestellt zu haben und giebt seine Eigenschaften an wie folgt: Es ist pulverig, kristallisirbar, luftbeständig, nicht löslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Es bildet mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure kristallisirbare, in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche Salze, aus denen es durch Alkalien fällbar ist.

*Crotonin*. Findet sich nach *Brandes* in den Samen von *Croton tiglium*. Man zieht diese mit Alkohol aus, destillirt den gröfsten Theil desselben von dem Auszug ab, setzt mehr Wasser zu und digerirt mit Magnesia. Den Niederschlag zieht man mit heifsem Alkohol aus, aus dem sich beim

Erkalten das Crotonin absetzt. Auch durch Kochen von Crotonöl mit Magnesia und Wasser kann es erhalten werden. Es bildet eine zusammenhängende, aus kleinen Kristallen bestehende Masse. Es schmilzt in der Wärme, ist nicht flüchtig, fast unlöslich in Wasser. In kochendem Alkohol ist es löslich und diese Lösung reagirt stark alkalisch, beim Erkalten scheidet sich das meiste wieder ab. Mit Schwefelsäure und Phosphorsäure bildet es kristallisirbare Salze.

*Buxin.* Von *Fauré* entdeckt in dem Buchsbaum (*Buxus sempervirens*). Man erhält es durch Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Abdestilliren desselben, Lösen des Rückstandes in Wasser, Fällung durch Kochen mit Magnesia und Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol, der beim Verdampfen das Buxin als eine dunkelbraune durchsichtige Masse hinterläfst. Selbst durch Behandeln mit Thierkohle läfst es sich nur schwer weifs erhalten. Es ist bitter, erregt Niesen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und auch etwas löslich in Aether. Es bläut geröthetes Lackmus, bildet mit den Säuren neutrale Salze, von denen das schwefelsaure kristallinisch ist und die mit den Alkalien weifse gelatinöse Niederschläge geben. Die Rinde liefert etwa ein Procent Buxin; auch in allen übrigen Theilen der Pflanze ist es enthalten.

*Apirin.* Von *Bizio* entdeckt. Es findet sich in den Kernen von *Cocos lapidea.* Wird erhalten durch Ausziehen der Kerne mit Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags. Es ist weifs, geruchlos, schmeckt hintennach etwas stechend, ist schwerer als Wasser und ist in 600 Th. desselben löslich, beim Erhitzen trübt sich die Lösung, welche deutlich alkalisch reagirt. Es ist nicht flüchtig. In Säuren ist es leicht löslich; aus den gesättigten Lösungen scheidet sich durch Erwärmen das Salz aus, das weinsaure in kleinen tetraedrischen Kristallen, das essigsaure wird beim Waschen mit kochendem Wasser kristallinisch. Es wird von basisch essigsaurem Bleioxid und durch salpetersaures Quecksilberoxidul gefällt.

*Cynapin* (?). Nach *Ficinus* in *Aethusa Cynapium* enthalten. Es ist in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich, reagirt alkalisch, kristallisirt in rhombischen Prismen und giebt mit Schwefelsäure ein kristallisirbares Salz.

### *Castin.*

Es ist in den Samen von *Vitex agnus Castus* nach *Landerer* enthalten. Weingeist liefert eine trübe grünlichgelbe Tinktur, aus der beim gelinden Abdampfen sich sauerreagirende Oeltropfen abscheiden. Bei weiterem Verdunsten erhält man eine bitterschmeckende Kristallmasse, die nur wenig löslich in Wasser ist, theilweise aber von Essigsäure gelöst wird. Kali und Ammoniak schlagen es daraus weifs nieder, der Niederschlag ist löslich in Weingeist und daraus kristallisirbar. Es kann auch erhalten werden durch Ausziehen der Samen mit verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak oder Magnesia, Lösen in Weingeist und Kristallisation durch freiwillige Verdunstung. Das so erhaltene ist jedoch schwerer zu reinigen. In der Hitze bräunt es sich und ist unter Entwickelung schwach reizender Dämpfe flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist, Aether und Säuren mit grünlicher, später gelb werdender Farbe, aus der Lösung der letzteren wird es durch Alkalien gefällt; das salzsaure Salz kristallisirt; in Aetzkali ist es unlöslich, doch scheint dadurch Ammoniak entwickelt zu werden.

*Cicutin.* Durch Auspressen der zerriebenen Wurzeln von *Cicuta virosa,* Maceriren des Rückstandes mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Coliren und Destillation der erhaltenen, etwas eingedampften Flüssigkeiten mit Kalihydrat, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch ist,

erhält man eine Auflösung von Cicutin, welche den Geruch der Pflanze in hohem Grade besitzt (*Polex*); eine ähnliche Flüssigkeit erhielt *Wittstein* bei der Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzensaftes mit Kalilauge. — *E. Simon* erhielt durch Destillation von 100 Pfund Wurzeln des Wasserschierlings 6 Unzen eines ätherischen Oeles, welches keine giftige Eigenschaften besafs. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift.

*Chaerophyllin.* Destillirt man die Samen von *Chaerophyllum bulbosum* mit Wasser und Kalilauge, behandelt das mit Schwefelsäure gesättigte und verdampfte Destillat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, so bleibt nach dem Verdunsten dieser Auflösung ein Salz zurück, welches mit Kalihydrat einen starken Geruch nach der Pflanze entwickelt und beim Schmelzen verkohlt. (*Polstorf.*)

*Limonin.* Durch kalte Behandlung der gereinigten, nicht geschälten, mit wenig Wasser zu einem Teig zerstofsenen Citronenkerne mit Alkohol, Verdampfen und heifses Filtriren erhielt *Bernays* ein weifses kristallinisches Pulver, von starkem, rein bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser und Aether, leichtlöslich in Alkohol und verdünnten Säuren. Entwickelt bei der Zersetzung mit Alkalien Ammoniak. Die weingeistige Auflösung wird durch Kohlenstickstoffsäure gelb gefällt. — Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Salpetersäure unter Zersetzung auf. Verdampft man die salzsaure Auflösung zur Trockne, so enthält der Rückstand keine Säure mehr. (*Buchner.*)

*Esenbeckin.* Von *Buchner* in *Esenbeckia febrifuga* aufgefunden. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht, mit Magnesia gefällt, der Niederschlag mit kochendem Alkohol extrahirt; die Lösung hinterläfst das Esenbeckin als eine schillernde Masse, welche bitter schmeckt, sich in wenig Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst, mit Essigsäure und Schwefelsäure leichtlösliche, durch oxalsaures Kali und Galläpfelinfusion fällbare, sehr bittere Salze liefert und bei der trocknen Destillation viel Ammoniak giebt. Nach *N. v. Esenbeck* ist die an Essigsäure gebundene Substanz schwach sauer, schmeckt bitter, ekelerregend, ist in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich, wird stark durch Gallustinktur, schwach flockig durch Ammoniak gefällt, durch Chlorgold und Chloreisen getrübt, durch kohlensaures Kali, Iodtinktur, Chlorbarium, Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt.

*Digitalin.* Von *Lancelot* aus der Digitalis dargestellt. Das wässerige Extract wird mit absolutem Alkohol behandelt, von dem klaren Auszug der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit sehr verdünnter Salzsäure so lange versetzt, als ein gelber Niederschlag entsteht; diesen löst man in Alkohol, entfärbt durch Blutkohle und läfst freiwillig verdunsten, wobei sich das Digitalin als glänzend kristallinische, körnige Masse absetzt. Es ist luftbeständig, schmeckt scharf, reagirt alkalisch, wird von Säuren gelöst, durch Wasser aber wieder gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es erst rosenroth, dann olivengrün. Diese Angaben bedürfen jedoch der Bestätigung. *Trommsdorff* d. A. und Andere fanden kein Alkaloid in der Digitalis.

*Eupatorin.* Von *Righini* in *Eupatorium cannabinum* aufgefunden. Es wird mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser extrahirt, durch Kalkhydrat gefällt; den Niederschlag setzt man der Luft aus, wodurch die Kalkerde kohlensauer wird, und digerirt ihn alsdann mehrere Tage mit Alkohol, filtrirt und beim Verdunsten bleibt weifses, bitterschmeckendes Eupatorin zurück. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. In der Hitze bläht es sich auf und zersetzt sich. Mit Schwefelsäure bildet es ein in Nadeln kristallisirendes Salz.

*Euphorbiin.* In dem Euphorbiumharze nach *Buchner* und *Herberger* enthalten. Das mit Wasser erschöpfte Harz wird in Alkohol gelöst, durch

Bleizuckerlösung gefällt. Das Euphorbiin bleibt in der Lösung. Es ist farblos, spröde, glasartig, bitter und scharf schmeckend, geruchlos, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und verdünnten Säuren, mit denen es zu glasartigen Verbindungen eintrocknet. In Alkalien ist es unlöslich und wird durch concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstört.

*Convolvulin.* Von *Clamor Marquart* in der Wurzel von *Convolvolus Scammonia* aufgefunden. Die frischen zerschnittenen Wurzeln werden mit Weingeist erschöpft, der Weingeist von den Tinkturen abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Gallustinktur gefällt, der Niederschlag mit Kalkhydrat gemischt, mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, er reagirte schwach alkalisch, und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; beim Verdampfen erhielt man strahlig vereinte Nadeln, die ohne Rückstand verbrannten, und deren Lösung durch Gallustinktur, aber nicht durch oxalsaures Ammoniak gefällt wurde.

*Pereirin.* Von *Goos* in der Pereirarinde aufgefunden. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser kalt digerirt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand zur Trockne verdampft, zerrieben, in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag getrocknet und in Aether gelöst. Beim Verdampfen bleibt das Pereirin als gelbröthliche Masse zurück. Es schmeckt im reinen Zustande nur wenig bitter, in Wasser ist es nur sehr wenig, dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe gelöst. Bei Verdünnung wird diese Farbe erst olivengrün, dann grasgrün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe, welche beim Verdünnen verschwindet. Beim Schmelzen wird es zuerst blutroth, bläht sich dann stark auf und hinterläfst eine schwammige Kohle. Es neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet damit meist in Wasser und Alkohol lösliche Salze, von denen keines kristallisirt erhalten wurde. Sie trocknen sämmtlich zu firnifsartigen, in Wasser löslichen Massen ein. Sie werden durch oxalsaures Kali und durch Gallussäure gefällt.

## *Pelosin (Cissampelin).*

Von *Wiggers* in der amerikanischen Grieswurzel (*Radix pareirae bravae*, von *Cissampelos Pareira?*) aufgefunden. Die zerstofsene Wurzel wird mehrmals mit schwefelsäurehaltendem Wasser ausgekocht, die Auszüge filtrirt und mit kohlensaurem Natron, wobei ein grofser Ueberschufs zu vermeiden, gefällt. Der Niederschlag wird getrocknet in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt, durch kohlensaures Natron gefällt, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen, der das Pelosin löst. Die Wurzel enthält bis $^1/_{15}$ ihres Gewichtes. Wenn das Pelosin rein ist, so ist die Lösung farblos, sie zersetzt sich leicht etwas an der Luft und wird gefärbt. Beim Verdunsten bleibt es als eine gelbliche, durchsichtige, spröde Masse, welche wasserfreies Pelosin ist, zurück. Das Hydrat erhält man durch Mischen der ätherischen Lösung mit Wasser und Abdestilliren des Aethers, auch durch längere Berührung beider Flüssigkeiten, wo es sich zwischen beiden als weifses Pulver abscheidet. Auch durch Fällung der alkoholischen Pelosinlösung durch Wasser. Es verliert bei 100° diefs Wasser und ist dann leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser übergossen, in dem es unlöslich ist, wird es zu Hydrat. Es ist unkristallisirbar, geruchlos, schmeckt süfslich bitter, besonders seine Salze, schmilzt beim Erhitzen, bläht sich stark auf, brennt mit rufsender Flamme und hinterläfst schwer verbrennliche Kohle. Es bläut geröthetes Lackmus, neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit sehr lösliche, nicht kristallisirende Salze, wovon nur das kristallinische salzsaure Salz eine Ausnahme macht. Sie werden durch Alkalien, Gerbsäure, Gold- und Platinchlorid, auch durch Zinnchlorür gefällt. — Durch

Salpetersäure, die nicht sehr verdünnt ist, wird es in ein braunes Harz verwandelt. Durch Luft und Wärme wird es, besonders in seinen Lösungen, so leicht zersetzt, dafs es nur schwierig und mit Verlust farblos erhalten wird.

*Oxyacanthin.* Von *Polex* entdeckt. Man erhält es durch Ausziehen der Rinde von *Berberis vulgaris* mit Alkohol, Vermischen der Lösung mit dem dritten Theil Wasser und Abdestilliren des Alkohols. Es scheidet sich Harz ab, welches man wegnimmt und die Flüssigkeit verdampft, bis sie beim Erkalten Kristalle von Berberin absetzt. Aus dem Filtrat wird durch kohlensaures Natron das Oxyacanthin gefällt. Dieses löst man in Schwefelsäure, entfärbt es durch Blutkohle und schlägt es nochmals durch kohlensaures Natron nieder, wodurch es als weifses, am Sonnenlichte gelb werdendes Pulver erhalten wird. Es ist sehr bitter, schmilzt und zersetzt sich in der Hitze, indem es ammoniakalische Produkte liefert. In Wasser ist es fast unlöslich, aber selbst in verdünntem Spiritus leicht löslich, ebenso in Aether und Oelen. Seine Lösungen reagiren alkasch. Mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bildet es kristallisirbare Salze, welche bitter schmecken und durch Eichengerbsäure gefällt werlden.

## *Surinamin.*

Von Dr. *Hüttenschmidt* in der Rinde von *Geoffraea surinamensis* (?) 1824 entdeckt. — Wird aus dem geistigen Auszug der Rinde durch Behandeln desselben mit Wasser, Fällen der färbenden Theile mit Bleiessig, Behandeln des Filtrats mit Hydrothionsäure, Niederschlagen des Surinamins aus dieser Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Zerlegen des schwefelsauren Surinamins durch kohlensauren Baryt und Wasser, und Verdunsten des Filtrats erhalten. — Es kristallisirt aus seiner wässerigen Lösung in glänzendweifsen, lockern baumwollenartigen Nadeln; ist geschmacklos und geruchlos; luftbeständig; in der Hitze wird es zerstört und liefert ammoniakhaltende Dämpfe. Es ist etwas schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser, in Weingeist schwieriger löslich; die Lösungen reagiren weder sauer noch alkalisch; weder Gallustinktur noch Sublimat fällt die wässerige Lösung, aber *salpetrige Säure färbt sie blau*, Chlor, Hydrothionsäure, Zinnchlorür, Kali und Magnesia zerstören die Farbe nach und nach. Beim Verdampfen wird die blaue Flüssigkeit bald blutroth. — Mit Säuren bildet das Surinamin kristallisirbare, sauer reagirende, weifse, bitterlich oder rein salzig schmeckende Verbindungen, die leicht in Wasser löslich sind.

## *Jamaicin.*

Von *demselben Chemiker* in der Rinde von *Geoffraea inermis* (?) gleichzeitig entdeckt. — Wird wie Surinamin erhalten. — Es kristallisirt aus seiner Lösung in bräunlichgelben und durchsichtigen quadratischen Tafeln von bitterm Geschmack, geruchlos, luftbeständig. In der Wärme sind die Kristalle leicht schmelzbar, bei starker Hitze werden sie auch zerstört, entwickeln ammoniakalische Dämpfe und verbrennen bei Luftzutritt, ohne einen Rückstand zu lassen. Chlor färbt sie roth. In Wasser ist das Jamaicin leicht löslich, etwas weniger leicht in Weingeist; die Lösungen reagiren auch weder sauer noch alkalisch. *Sublimat* und *Gallustinktur* bilden *gelbe Niederschläge*. — Mit Säuren bildet es auch kristallisirbare, gelbe, bitterschmeckende Salze, die sauer reagiren, aber die Säure, wenn sie flüchtig ist, (eben so wenig wie die Suraminsalze) in der Hitze nicht fahren lassen. (Vergl. Dissertatio inauguralis chemica sistens analysin chemicam corticis Geoffroyae jamaicensis nec non surinamensis ect. auctore *G. F. Hüttenschmidt*, Heidelbergae 1824, und Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 251.)

*Berberin.* — Färbender Bestandtheil der Wurzel des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*). Zusammensetzung s. S. 1164. — Von *Buchner*, Vater und Sohn, zuerst rein dargestellt und untersucht. — Man übergiefst die zerschnittene Wurzelrinde mit kochendem Wasser, läfst es damit einige Stunden digeriren, giefst ab und wiederholt diese Infusion noch ein- bis zweimal. Der Rückstand wird ausgeprefst, die etwas erwärmten Auszüge durchgeseiht und zur Consistenz eines dünnen Extractes abgedampft. Letzteres wird alsdann wiederholt mit Alkohol von 82 p. c. warm behandelt, die braungefärbten Tinkturen von dem ungelösten Extracte abgegossen, der gröfste Theil des Weingeistes abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die nach 24 Stunden daraus angeschossenen Kristalle werden durch Pressen und Abwaschen mit kaltem Wasser von anhängendem Extracte befreit und in kochendem Wasser gelöst, wo beim Erkalten Berberin niederfällt, welches durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die Wurzelrinde enthält ungefähr 1,3 p. c. dieses Stoffs. — Das Berberin bildet ein sehr lockeres, aus feinen, seidenartig glänzenden Nadeln bestehendes, lebhaft hellgelbes Pulver. Beim Erkalten einer kochendheifs gesättigten wässerigen oder alkoholischen Auflösung schiefst es in strahlenförmig zusammengesetzten Prismen an. Es schmeckt stark und anhaltend rein bitter, ist geruchlos und verhält sich indifferent gegen Pflanzenfarben; es ist in 500 Th. Wasser von 12° löslich; die verdünnte Auflösung ist rein gelb, die concentrirte gelbbraun. Alkohol von 82 p. c. löst $^1/_{250}$ seines Gewichts; in kochendem Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältnifs löslich; Lavendelöl, Terpentinöl und fette Oele lösen etwas Berberin auf; in Aether, Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Steinkohlentheeröl ist es unlöslich. Von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure wird das Berberin zersetzt; aus seinen Auflösungen wird es aber von eben diesen Säuren, so wie von Salz- und Phosphorsäure unverändert gefällt. Schwächere Säuren lösen das Berberin auf und lassen es beim Verdampfen unverändert fallen. Mit Gerbsäure bildet es eine in Wasser unlösliche braungelbe Verbindung. Trockenes Chlor färbt es blutroth, in einer Berberinauflösung entsteht durch Chlor ein brauner, in Wasser unlöslicher, theilweise in kochendem Alkohol und ganz in Aetzkali auflöslicher Niederschlag, aus welcher Auflösung er durch Säuren wieder abgeschieden wird. Mit den Alkalien und mehreren Erden geht das Berberin, unter Verdunkelung seiner Farbe, wirkliche Verbindungen ein; Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Beim Verdampfen einer ammoniakalischen Auflösung von Berberin erhält man braune Kristalle, welche mit Kali Ammoniak entwickeln. Kocht man Berberin mit wässerigem Aetzkali, so wird es, ohne Ammoniakentwickelung, in eine braune harzähnliche Masse verwandelt. Bleioxid-, Zinkoxid- und Eisenoxidul-Salze werden durch Berberin nicht gefällt; die Silberverbindung enthält 25,98 p. c. Silberoxid. Brom-, Iod- und Schwefelcyan-Kalium wird durch eine wässerige Auflösung von Berberin hellgelb, Cyankalium rothgelb, Blutlaugensalz gelbgrün, Schwefelkalium gelbbraun gefällt. — Das Berberin bildet mit Säuren gelbe, kristallinische Verbindungen, die man durch Auflösen des Berberins in Alkohol und Zusatz von sehr verdünnter Säure erhält. (*Kemp.*) — Das Berberitzengelb von *Brandes* ist unreines Berberin. — Das Berberin wird zum Gelbfärben benutzt.

## *Piperin.*

Formel und Zusammensetzung s. S. 1164.

Von *Oerstedt* 1820 entdeckt. — Es findet sich im weifsen, schwarzen und langen Pfeffer (von *Piper nigrum* und *P. longum*).

**§. 254.** *Darstellung:* Man extrahirt gepulverten weifsen Pfeffer mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht, destillirt den Weingeist von dem Auszug ab und versetzt das zurück-

bleibende Extract mit Kalilauge, wodurch Harz aufgelöst wird, während unreines Piperin ungelöst bleibt. Es wird mit Wasser gewaschen und in Alkohol von derselben Stärke aufgelöst. Beim freiwilligen Verdunsten schiefst Piperin an, welches man durch wiederholtes Umkristallisiren rein erhält. (*Poutet.*) — Schwarzer Pfeffer liefert weniger leicht ein reines Piperin.

**§. 255.** *Eigenschaften:* Weifse, durchsichtige, vierseitige, schief abgestumpfte Prismen, bei rascher Kristallisation zarte, lockere, zusammenhängende Nadeln; geschmack- und geruchlos, luftbeständig, reagirt weder sauer noch alkalisch, schmilzt bei 100°, nicht flüchtig, liefert bei der trockenen Destillation ammoniakhaltige Produkte. In kaltem Wasser ist das Piperin unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem; leichtlöslich in Alkohol, namentlich in kochendem, die Auflösung wird durch Wasser gefällt; löslich in 100 Th. Aether bei gewöhnlicher Temperatur, etwas löslich in fetten und flüchtigen Oelen; die Auflösungen schmecken sehr scharf, pfefferartig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel blutrother Farbe auf, Wasser schlägt daraus Piperin nieder. Salpetersäure färbt es rothgelb, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure und Kohlenstickstoffsäure.

Das Piperin ist eine schwache organische Basis ohne alkalische Reaction, allein es verbindet sich mit Säuren, sein salzsaures Salz mit Platinchlorid zu constanten Verbindungen. In trocknem salzsaurem Gase nimmt feingepulvertes Piperin an Gewicht zu und färbt sich gelb, bei gelindem Erwärmen ist die Gewichtszunahme stärker; die Verbindung enthält 13,74 p. c. Salzsäure, sie schmilzt und erstarrt kristallinisch, sie wird durch Wasser zerlegt unter Abscheidung des Piperins. In Weingeist ist die salzsaure Verbindung löslich; versetzt man sie mit Platinchlorid und läfst an der Luft verdampfen, so kristallisirt eine Doppelverbindung in orangegelben kleinen Wärzchen, sie ist in Weingeist, selbst in ätherhaltigem, leicht löslich. (*Varrentrapp* und *Will.*) Concentrirte warme Salzsäure löst das Piperin, ebenso Essigsäure. Beim Verdampfen entweicht die Säure vollständig. In alkalischen Flüssigkeiten ist es nicht löslich.

*Menispermin.* Von *Pelletier* und *Couerbe* in den Schalen der Kokkelskörner entdeckt. Man behandelt das alkoholische Extract erst mit kaltem Wasser, dann zieht man es mit warmem angesäuertem Wasser aus, fällt die braune Lösung durch Alkali und zieht den Niederschlag mit höchst verdünnter Essigsäure aus, wobei eine schwarzbraune Masse zurückbleibt. Oder am besten zerstöfst man die ganzen Kokkelskörner, kocht sie mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab, kocht das Extract mit Wasser und filtrirt siedendheifs. Beim Erkalten, vorzüglich durch Zusatz von einigen Tropfen Säure, kristallisirt das Picrotoxin (s. S. 1108) heraus. Das in reinem kochendem Wasser Unlösliche wird nun mit säurehaltendem ausgezogen, mit Alkali gefällt, aus dem körnigen Niederschlag durch wenig kalten Alkohol eine fremde gelbe Substanz ausgezogen und das *Menispermin* zuletzt in Aether gelöst, aus dem es beim Verdampfen kristallisirt. Der Aether läfst eine schleimige Substanz zurück, die man in wasserfreiem Alkohol löst, bei 45° verdunstet und kristallisirt erhält; es ist das *Paramenispermin.* — Das Menispermin ist weifs, undurchsichtig, kristallisirt in vierseitigen Prismen. Es ist geschmacklos, soll nicht giftig seyn, schmilzt bei 120°, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, woraus es kristallisirt erhalten werden kann; es löst sich in

verdünnten Säuren und bildet damit Salze, von denen das schwefelsaure in Prismen kristallisirt, bei 165° schmilzt, in stärkerer Hitze wird es braun. — Zusammensetzung s. S. 1164.

*Paramenispermin* hat dieselbe Zusammensetzung, schmilzt bei 250°, verdampft in Gestalt eines weifsen Rauches, der in Gestalt von Schnee sich sehr bald anlegt. In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Aether, am leichtesten wird es von heifsem Alkohol gelöst. Verdünnte Säuren lösen es auf, ohne davon neutralisirt zu werden und ohne damit Salze zu liefern.

*Harmalin.* — Zusammensetzung und Formel siehe S. 1164. — Von *Göbel* in dem Samen von *Peganum Harmala* entdeckt, worin es an Phosphorsäure gebunden enthalten ist. — Die gepulverten Samen der in den südrussischen Steppen sehr häufig wachsenden Pflanze werden mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug mit wässeriger Kalilösung gefällt und der mit Wasser gewaschene Niederschlag mit siedendem absolutem Alkohol behandelt. Die aus dem Filtrat sich absetzenden Kristalle werden mit Essigsäure gesättigt, die Auflösung, nach der Entfärbung mittelst Pflanzenkohle, mit Ammoniak gefällt und der getrocknete Niederschlag nochmals in Alkohol umkristallisirt. — Das Harmalin bildet durchscheinende, ins Bräunlichgelbe spielende rhombische Säulen, mit ein- und zweigliedrigen Octaederflächen. Es besitzt einen schwach bittern, hinterher etwas zusammenziehenden scharfen Geschmack, färbt den Speichel citrongelb, ist in Wasser und Aether schwer löslich, leichter in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, stöfst unangenehm riechende, weifse Dämpfe aus, entzündet sich und hinterläfst eine glänzende Kohle, die vollständig verbrennt. Erhitzt man es in einer Glasröhre, so erhält man, unter partieller Zersetzung, ein weifses, mehliges Sublimat. Das Harmalin stumpft die Säuren ab und bildet damit gelbgefärbte, gröfstentheils leichtlösliche, zum Theil kristallisirbare Salze, aus welchen es durch ätzende Alkalien sich unverändert abscheiden läfst. Durch Oxidation geht das Harmalin in einen rothen, von *Göbel Harmala* genannten Farbstoff über, welcher mit Säuren rothe Salze bildet, in Wasser unlöslich, in Aether ziemlich leicht löslich, in absolutem Alkohol aber in allen Verhältnissen löslich ist. — Das *Harmalaroth* ist das zum Färben von Zeugen zubereitete Pulver der Samen, es enthält, statt des ursprünglichen gelben phosphorsauren Harmalins, *rothes, phosphorsaures Harmala.* Es ist braunroth, ähnlich der gepulverten Cochenille, und färbt mit Thonbeize versehene Seide oder Wolle, je nach dem Grade der Verdünnung der mit einem Alaunzusatz bereiteten Abkochung, vom dunkeln Ponceau bis zum hellsten Blafsroth. (*Göbel.*) — Das Harmalin enthält kein Kristallwasser; die salzsaure Verbindung wird durch Platinchlorid gelb gefällt. (*Varrentrapp* und *Will.*)

*Theobromin.* — Zusammensetzung siehe S. 1164. — Von *Woskresensky* in den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*) entdeckt. — Man behandelt die gepulverten Bohnen mit heifsem Wasser, fällt den klaren Auszug mit essigsaurem Bleioxid und verdampft die vom Blei befreite Flüssigkeit. Der Rückstand wird wiederholt in kochendem Alkohol gelöst, wo man das reine Theobromin als weifses kristallinisches Pulver erhält. Es ist schwach bitter, verändert sich nicht an der Luft, verliert bei 100° nur 0,81 p. c. seines Gewichts und zersetzt sich erst über 250°, wo es ein kristallinisches Sublimat bildet. Es ist wenig löslich in kochendem Wasser, noch schwerer löslich in Alkohol und Aether. Durch Säuren und Alkalien wird es nicht zersetzt; Gerbstoff geht damit eine lösliche Verbindung ein; Quecksilberchlorid bringt in der wässerigen Auflösung einen weifsen Niederschlag hervor. (*Woskresensky.*)

## *Caffein, Thein, Guaranin.*

Formel und Zusammensetzung siehe S. 1164.

Der unter diesen drei Namen beschriebene Körper findet sich in den Caffeebohnen (Familie der Rubiaceen), den verschiedenen Theesorten

(Theaceen) und in dem Teig der Frucht von *Paullinia sorbilis* (Familie der Sapindaceen). Aus den Caffeebohnen wurde er von *Runge*, aus dem Thee von *Oudry* und aus der Guarana, einem von den Brasilianern geschätzten Heilmittel, von *Theodor Martius* zuerst dargestellt.

*Aus den Caffeebohnen* erhält man diese Materie am einfachsten, wenn sie mit Wasser wiederholt ausgekocht werden. Den heifsen Auszug versetzt man mit etwas essigsaurem Bleioxid und kocht ihn unter erneuertem Zusatz von feingepulverter Bleiglätte so lange, als die Flüssigkeit von basisch essigsaurem Bleioxid noch gelb gefällt wird. Sobald alle durch Bleioxid fällbare Materie entfernt ist, filtrirt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage heifs ab, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, mit Vermeidung eines Ueberschusses, und dampft sie nun nach Entfernung des gebildeten schwefelsauren Bleioxids bis zur Kristallisation ab. Die zuerst sich bildenden Kristalle trocknet man auf einem Ziegelstein und reinigt sie durch eine neue Kristallisation. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Verdampfen noch mehr Kristalle.

Aus dem Thee, oder wohlfeiler aus dem Theestaube, gewinnt man diesen Stoff nach der nämlihen Methode. *Mulder* kocht den Theestaub mit Wasser unter Zusatz von gebrannter Bittererde aus, filtrirt, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, und zieht aus dem Rückstand die Substanz mit warmem Aether aus, der sie nach dem Verdunsten rein hinterläfst. Bei Anwendung von Guarana verfährt man auf dieselbe Weise.

Caffein, Thein und Guaranin besitzen einerlei Zusammensetzung, im kristallisirten Zustande stellen sie sehr feine Nadeln dar, die sich von einer glänzendweifsen Seide kaum unterscheiden lassen, bei 100° verlieren sie 8 p. c. Kristallwasser (= 2 Atomen), wobei sie matt, glanzlos und leicht zerreiblich werden; ihr Geschmack ist schwach bitter, sie schmelzen bei 177,8° und sublimiren bei 384°,7 ohne Veränderung. Die bei 120° getrockneten Kristalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 98 Th. Wasser, 97 Alkohol und 194 Aether, sehr leicht in heifsem Wasser. Eine gesättigte kochende Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem kristallinischen Brei von feinen Nadeln. Die wasserhaltigen Kristalle lösen sich bei 15° in 93 Th. Wasser, 158 Alkohol und 298 Aether. Aus Aether erhalten sind die Kristalle wasserfrei. Die wässerige Auflösung dieser Materie wird aufser durch Gerbsäure (Galläpfelaufgufs) durch kein Reagens gefällt. Diese Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften, durch Auflösung bis zur Sättigung in concentrirter Salzsäure und mäfsig verdünnter Schwefelsäure erhält man wasserfreie salzsaure oder schwefelsaure Salze in regelmäfsigen grofsen Kristallen (*Herzog*), welche an der Luft erwärmt oder mit Wasser gewaschen ihre Säure wieder abgeben. Mit gewöhnlicher Salpetersäure kann es ohne Veränderung gekocht und abgedampft werden. In concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen zerstört. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird die Substanz zersetzt, man beobachtet die Bildung von Ammoniak, cyansaurem und ameisensaurem Baryt. (*Mulder.*)

Die Salzverbindungen dieser Materie sind schwierig in reinem Zustande (frei von einem Ueberschufs oder Mangel an Säure) zu erhalten. Nach *Mulder* absorbiren 100 Theile 31 bis 35,49 Salzsäure, die auf nassem Wege dargestellten Kristalle enthalten 13,98 Salzsäure (*Herzog*), so dafs es ungewifs ist, ob das Atomgewicht derselben der Formel $C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2$ oder $C_{16}\ H_{20}\ N_8\ O_4$ entspricht. Nach der ersten sollte die salzsaure Verbindung 27, nach der andern 19 p. c. Salzsäure enthalten.

## Anhang zu Caffein, Thein.

Obwohl über die Wirkung, welche Caffein und Thein auf den Organismus haben, keine andere Beobachtungen vorliegen, als dafs sie nicht narkotisch oder giftig sind, so kann man dennoch die Vermuthung nicht

zurückweisen, dafs dieser Stoff, in den Organismus gebracht, eine die Funktionen gewisser Organe befördernde Eigenschaft besitzen mufs. Die Menge der in dem Thee und Caffee genossenen Substanz ist so klein, dafs von einem Antheil an der Ernährung nicht die Rede seyn kann. Das Vorkommen eines und desselben Körpers in den Saamen und Blättern zweier verschiedener Pflanzengattungen, welche der Mensch, durch die Erfahrung geleitet, als zuträglich und nützlich für die Lebensfunktionen erkannt und in manchen Ländern zum täglichen Genusse gewählt hat, würde zu seltsam erscheinen, wenn gerade von diesem Stoffe die Hauptwirkung nicht abhängig wäre. Vergleicht man die Zusammensetzung des Caffeins und Theins mit der des Alloxans, so findet man, dafs beide bis auf den Sauerstoff einerlei Elemente in dem nämlichen Verhältnifs enthalten:

$$\text{Caffein, Thein} = C_8\,N_4\,H_{10}\,O_2$$
$$\text{Alloxan} = C_8\,N_4\,H_{10}\,O_{10}$$

und dafs sich Taurin (der stickstoffhaltige Bestandtheil der Galle) durch die Zusammensetzung des Caffeins plus einer gewissen Menge Sauerstoff und Wasser ausdrücken läfst:

$$C_8\,N_4\,H_{10}\,O_2 + H_{18}\,O_9 + O_9 = C_8\,N_4\,H_{28}\,O_{20} = \text{Taurin.}$$

Obwohl sich aus diesen Formeln keine Art von Schlüssen ziehen läfst, so verdienen sie dennoch beachtet zu werden, da man auf den Genufs von Caffein eine reichlichere Secretion von Harnstoff (*Lehmann*) und Galle beobachtet haben will.

## *Caffeebohnen.*

Nach *Robiquet* und *Boutron* lieferte 1 Pfund Caffeebohnen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| von Martinique | 1,79 | Grammen | = 32 | Gran | Caffein, |
| Alexandrinischer | 1,26 | „ | = 22 | „ | „ |
| von Java | 1,26 | „ | = 22 | „ | „ |
| „ Mocca | 1,06 | „ | = 20 | „ | „ |
| „ Cayenne | 1,00 | „ | = 19 | „ | „ |
| „ St. Domingo | 0,85 | „ | = 16 | „ | „ |

Die wässerige Abkochung der Caffeebohnen reagirt sauer, sie giebt abgedampft ein braungelbes Extract, welches einen bittern, etwas scharfen Geschmack besitzt und zum Theil in Alkohol löslich ist. Kalkhaltiges Wasser, womit man Caffeebohnen übergossen hat, nimmt eine grasgrüne Farbe an. Die Abkochung der Bohnen wird durch Kalkwasser, sowie mit Eisensalzen vermischt, grasgrün; sie wird durch Bleiessig citronengelb gefällt. Der Niederschlag, mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, liefert eine (phosphorsauren) Kalk haltige saure Flüssigkeit, in welcher *Robiquet* die Gegenwart von Gallussäure vermuthet, welches sehr unwahrscheinlich ist, da sie nicht zum Kristallisiren gebracht werden kann. Die Bohnen nach dem Auskochen mit Wasser getrocknet und gepulvert, mit Aether kalt ausgezogen, geben an diesen nahe $^1/_8$ ihres Gewichts eines in der Consistenz der Butter ähnlichen, grünlich gefärbten Fettes ab, was leicht schmelzbar ist und zum gröfsten Theil aus einem flüssigen Oele besteht, welches eine geringe Menge eines festen kristallinischen Fettes enthält. *Robiquet* und *Boutron* erhielten zuweilen aus den letzten ätherischen Auszügen der Bohnen Spuren einer kristallinischen schwefelhaltigen Substanz. Wasser, Alkohol und Aether entziehen den Bohnen über ein Drittel an löslichen Materien, zu denen noch ein wachs- und ein harzartiger Körper gerechnet werden mufs. Bei dem Rösten des Caffees verliert er $12^1/_2$ p. c. an seinem Gewichte, aufser Essigsäure ein empyreumatisches Oel, im Anfang von angenehmem, zuletzt von unangenehmem Geruch und beim Verkohlen von Kristallen von Caffein. Was beim Rösten des Caffees mit seinen verschiedenen Bestandtheilen vorgeht, ist unbekannt, was um so weniger auffallen kann, da man aufser dem Caffein keinen einzigen derselben mit einiger Sorgfalt untersucht hat. Die Asche der Caffeebohnen enthält koh-

lensaures, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlensauren und phosphorsauren Kalk, Bittererde, Eisen- und Manganoxid.

## *Thee.*

Nach der Untersuchung von *Mulder* enthalten 100 Theile der folgenden Theesorten:

| | *Chinesischer Thee.* | | *Javanischer Thee.* | |
|---|---|---|---|---|
| | *Haysan.* (grüner) | *Congo.* (schwarzer) | *Haysan.* (grüner) | *Congo.* (schwarzer) |
| Flüchtiges Oel | 0,79 | 0,60 | 0,98 | 0,65 |
| Blattgrün | 2,22 | 1,84 | 3,24 | 1,28 |
| Wachs | 0,28 | — | 0,32 | — |
| Harz | 2,22 | 3,64 | 1,64 | 2,44 |
| Gummi | 8,56 | 7,28 | 12,20 | 11,08 |
| Gerbstoff | 17,80 | 12,88 | 17,56 | 14,80 |
| *Theein* | 0,43 | 0,46 | 0,60 | 0,65 |
| Extractivstoff | 22,80 | 19,88 | 21,68 | 18,64 |
| Apothein, dunkler Farbstoff des schwarzen Thees | — | 1,48 | — | 1,64 |
| durch Salzsäure ausziehbar | 23,60 | 19,12 | 20,36 | 18,24 |
| Albumin | 3,00 | 2,80 | 3,64 | 1,28 |
| Faser | 17,08 | 28,32 | 18,20 | 27,00 |
| Asche | 5,56 | 5,24 | 4,76 | 5,36 |

Das flüchtige Theeöl ist citrongelb, in der Kälte butterartig, leichter wie Wasser, von dem Geruch des Thees, betäubend.

Das Theein wird durch Gerbstoff gefällt, der Niederschlag löst sich in heifsem Wasser. Ein heifser Aufgufs von Thee enthält als Hauptbestandtheil flüchtiges Oel und gerbsaures Theein, was beim Erkalten niederfällt; Gummi und Extractivstoff verbessern den Geschmack des Aufgusses, insofern sie den des Gerbstoffes minder hervorstechend machen. Der grüne enthält mehr Gerbstoff wie der schwarze. Der Unterschied der verschiedenen Theesorten hängt ab von der Zeit, zu welcher die Blätter gepflückt werden; in einem Zwischenraum von drei Monaten sammelt man die kaum entwickelten, dann die halb ausgewachsenen, zuletzt die vollständig ausgebildeten; die untern Blätter des Strauchs werden für sich gesammelt; die Blätter werden zur Bewahrung ihrer Farbe noch denselben Tag getrocknet. In gelinder Wärme getrocknet behalten die Blätter ihre Farbe, in höherer Temperatur nehmen sie eine schwarzgrüne oder bräunlichgrüne Farbe an.

*100 Thee*

geben bei viermaligem Auskochen in Wasser an löslichen Theilen (Extract) ab:

| *Chinesischer schwarzer* | *Extract.* | *Javanischer schwarzer* | *Extract.* |
|---|---|---|---|
| Congo | 36,7 | . . . . . . | 33,9 |
| Pecco | 34,5 | . . . . . . | 38,0 |
| Souchon | 34,0 | . . . . . . | 41,1 |
| Kampoe | 32,5 | . . . . . . | 36,9 |
| Bohee | 29,5 | . . . . . . | 37,1 |
| Cuper Congo | 29,0 | | — |
| *grüner* | | *grüner* | |
| Haysan | 44,4 | . . . . . . | 37,2 |
| Uxim | 41,6 | . . . . . . | 45,7 |
| Joosjes | 40,8 | . . . . . . | 37,4 |
| Schin | 37,6 | . . . . . . | 34,8 |
| Tonkay | 36,5 | . . . . . . | 34,0 |
| Jonglo | 35,3 | | — |

Die verschiedenen Theesorten hinterlassen nach dem Einäschern eine röthliche Asche, deren Farbe von Eisenoxid herrührt; die Farbe der Asche des chinesischen Thees ist viel mehr gefärbt wie die des javanischen, so dafs man durch den Unterschied in der Farbe der Asche diese Theesorten zu unterscheiden vermag. Diese Aschen enthalten Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Kali, Eisen und Kieselerde. (*Mulder.*)

### *Guarana.*

Die Samen der *Paullinia*, von welchen das Guaranin bereitet wird, enthalten aufser dem Marke, dem Gummi und Amylon, eine grünliche fette ölartige Materie, Gerbsäure, welche Eisensalze grün (wie der Caffeeabsud) färbt, und Guaranin. Das letztere ist in den Samen mit Gerbsäure verbunden, und diese Verbindung läfst sich, da sie in kaltem Wasser unlöslich ist, aus beiden, aus Gerbsäure und Guaranin, direct darstellen. (*Berthemot* und *Dechastelus.*)

## Allgemeine stickstofffreie Bestandtheile der Pflanzen.

Mit allgemeinen Bestandtheilen der Pflanzen bezeichnen wir eine besondere Klasse von Materien, von denen der eine oder der andere in keiner Pflanze fehlt; sie sind ungefärbt, ohne hervorstechenden Geschmack, ohne medicinische Eigenschaften und besitzen keinen bestimmten chemischen Charakter. Hierher gehören *Amylon* oder *Stärkmehl, Gummi, Schleim, Pectin, Holzfaser*, ihre Zersetzungsprodukte und die sich daran anreihenden Verbindungen.

### *Stärkmehl (Amylum).*

*Synonyme:* Satzmehl (Faecula) zum Theil, Kraftmehl, Amidon.

Das Stärkmehl war den alten Griechen schon bekannt. Es soll auf der Insel Chios entdeckt worden seyn. — Dasselbe kommt in vielen Pflanzen vor, wie in den Samen aller Gräser (der Getreidearten u. s. w.). Auch in den meisten Samen der Dicotyletonen (Hülsenfrüchte, Kastanien, Eicheln u. s. w.). — In den Kartoffeln (von Solanum tuberosum), dem Manihot (Janipha [Jatropha] Manihot), den Zwiebeln der Zeitlose (Colchicum autumnale); Salap (von Orchis Morio etc.), jedoch nur in geringer Menge; Aron (Arum maculatum); in den Wurzelknollen und Sprossen vieler Scitamineen, als Curcuma angustifolia, Curc. leucorrhiza *R.* u. a., Maranta, Sagittaria, Iris, Mechoakanne, Jalappe, den Bataten, der Belladonna-, Osterluzey-, Kolumbo-, Dioscorea-, Bryonia-Wurzel, überhaupt in den meisten Wurzeln; dem Stock von Aspidium Filix mas, Polypodium vulgare; im Stamme vieler Palmen (Sagus farinifera, Rumphii, Cycas circinalis, C. revoluta, Caryota urens etc.). In manchen Rinden, China, Canell, Geoffraea; Obstarten, z. B. Aepfeln u. s. w.

Man bereitet das Stärkmehl im Grofsen meistens aus Getreide: Weizen wird im Wasser macerirt, bis er stark aufgequollen, weich und, zwischen den Fingern gedrückt, milchig ist, dann wird er unter Wasser in Säcken geknetet, oder unter Mühlsteinen so lange geprefst, als das Wasser milchig wird, oder zwischen Walzwerken zerquetscht und mit Wasser angerührt; das Stärke-haltende Wasser wird durch ein Haarsieb abgelassen. Die Stärke lagert sich ab. Den obenauf befindlichen Kleber zieht man ab, reinigt die Stärke durch wiederholtes Umrühren mit kaltem Wasser (zuweilen wird sie auch mit Weingeist gewaschen), und trocknet sie an der Luft. Oder geschroteter Weizen wird mit Wasser zu Brei angerührt, der

sauren Gährung überlassen, in Säcken unter Wasser die Stärke ausgetreten, und wie vorher verfahren. — Aus Kartoffeln, Möhren, der Wurzel von Maranta arundinacea, Curcuma angustifolia und leucorrhiza, Tacca pinnatifida, Arracascha esculenta u. s. w. bereitet man sie, indem dieselben wohl gereinigt, zerrieben, mit Wasser geknetet und ausgewaschen werden, so lange dieses milchig durch ein feines Haarsieb läuft. Die abgesetzte Stärke wird wie oben gereinigt und getrocknet. — Die Tapiocca erhält man, indem die frische Wurzel von Janipha Manihot zerrieben, und der Saft ausgeprefst wird, aus welchem sich das Stärkmehl absetzt, welches wohl gewaschen und getrocknet wird. — Die *Sago* ist eine Art Stärke, welche sich im hohlen Stamm obengenannter Palmen befindet. Sie wird mit Wasser herausgespült, noch feucht durch Durchschläge getrieben, und in warmer Luft oder künstlicher Wärme getrocknet, wodurch sie einen festen Zusammenhang erhält, und etwas hornartig durchscheinend wird. — Die *Mandiocca, Cassave,* ist der Rückstand von Tapioca, den man in gelinder Wärme in Pfannen unter Umrühren eintrocknet. Da hiebei Wärme auf das feuchte Stärkmehl einwirkt, so wird dieses zum Theil verändert (in Amidin umgewandelt. — Die Bereitung der Sago und Mandiocca aus Kartoffelstärke geschieht auf ähnliche Art). — Aus Linsen, Bohnen, Erbsen erhält man das Stärkmehl, wenn man sie, mit warmem Wasser übergossen, weich werden läfst, sodann in einem Mörser zerreibt, den Brei mit vielem Wasser verdünnt auf ein Sieb schüttet, wo das Stärkmehl mit dem Wasser durchfliefst, und beim ruhigen Stehen sich absetzt; durch wiederholtes Ausschlämmen mit frischem Wasser erhält man das Stärkmehl rein.

§. 256. Die *Eigenschaften* des Stärkmehls sind: Es ist ein blendend weifses, zartes Pulver, welches beim Drücken knirscht. Unter der Lupe erscheinen die Stärketheilchen als wasserhell durchsichtige, theils kugelige, theils ovale oder stumpfeckige Körner von verschiedener Gröfse (die Kartoffelstärke ist grobkörniger, glänzender und rollt leichter als Weizenstärke, welche feucht leicht zusammenbackt und in länglich viereckigen Stückchen zerschnitten als *Stärke,* staubartig zertheilt als *Puder* vorkommt und fast die feinste Stärkmehlart ist; zwischen beiden inne steht das *Arrowroot,* mit welchem das *Tikkur* und die *Tapiocca* übereinkommt). *Sago* kommt in rundlichen Körnern von der Gröfse eines Senfkorns und darüber mit blafsröthlicher Farbe, als *rothe Sago (Sago rubra),* oder in kleinen unregelmäfsigen höckerigen Klümpchen von weifser Farbe und durchscheinend, *weifse Sago (Sago alba),* vor. (In Frankreich kommt jetzt Sago von braunrother Farbe vor, von welcher viel Rühmens gemacht wird. Es scheint gewöhnliche Sago zu seyn, die mit rothem Bolus gefärbt ist.) Die weifse Kartoffelsago kommt in sehr kleinen, kaum hirsenkorngrofsen, kugeligen Körnchen vor. Die *Mandiocca* besteht aus unregelmäfsigen Körnern und staubartigen Theilchen von weifslicher oder gelblicher Farbe. — Das Stärkmehl ist ferner geschmack- und geruchlos; luftbeständig; spec. Gewicht 1,53. Im lufttrockenen Zustande enhält es 12 bis 18 p. c. Wasser, welches es nur beim anhaltenden Erhitzen über dem Wasserbad zum Theil verliert. Im luftleeren Raum bei 20° getrocknet behält es 9 p. c. Wasser zurück. Mit Feuchtigkeit gesättigt enthält es 35 p. c. und nafs geprefst 45 p. c. Wasser *(Payen).* In kaltem Wasser ist das Stärkmehl unlöslich, ebenso in Alkohol

und Aether. Das aus den Pflanzen gewonnene Stärkmehl ist nicht rein, es enthält Fette, Wachs, oder cautschuckähnliche Materien, von denen es nur schwierig zu befreien ist. Kartoffel-, Weizen-, Bohnen-, Linsen- und Erbsen-Stärkmehl erhält man rein, wenn sie mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 100 Th. Alkohol gekocht werden. Die alkoholische Flüssigkeit verliert hierbei ihre alkalische Reaction und nimmt meistens eine fette Säure auf. Zur völligen Reinigung wird dieses Stärkmehl zuerst mit reinem Weingeist und dann mit Wasser ausgewaschen. *Payen* bekam durch Auswaschen des Kartoffelstärkmehls mit Alkohol, nachdem er den Alkohol abdestillirt hatte, einen ölartigen Rückstand (aus 5 Kilogr. Kartoffelstärkmehl 2,5 Grm. fette Substanz), welcher ein kristallisirbares Fett und Kartoffelfuselöl (?) enthielt; allein das Kartoffelfuselöl, was im Alkohol gelöst wird oder gelöst ist, geht mit den Alkoholdämpfen bei der Destillation über und kann nicht im Rückstand bleiben.

Setzt man lufttrockenes Kartoffelstärkmehl in einem offenen Gefäſse einer Temperatur von 200° aus, so verliert es eine gewisse Quantität Wasser, nimmt eine schwache Ambrafarbe an und erhält jetzt die Fähigkeit, sich zum gröſsten Theil in kaltem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit zu lösen. Wird dasselbe Stärkmehl (lufttrocken) in einem gut verschlossenen Gefäſse sehr rasch einer Temperatur von 200° ausgesetzt, so schmilzt es zu einer gleichförmigen durchscheinenden Masse; dieses Schmelzen wird durch seinen Wassergehalt bedingt; vollkommen trockenes Stärkmehl schmilzt nicht (*Payen*), erhält jedoch durch den Einfluſs der hohen Temperatur die Löslichkeit in kaltem Wasser. (*Payen.*)

### *Wirkung des heiſsen Wassers auf Stärkmehl.*

Eine Mischung von 1 Th. Stärkmehl mit 15—20 Th. Wasser wird bei 55° schleimig, bei 72° bis 100° entsteht eine dicke gelatinöse Masse, bekannt unter dem Namen *Kleister, Papp* (*empois*). Der mit gereinigtem (s. o.) Stärkmehl bereitete Kleister ist durchsichtig oder durchscheinend, mit gewöhnlichem Stärkmehl erhält man ihn trübe, milchähnlich. Der Kleister von Weizen- und Reis-Stärkmehl (welche die kleinsten Körnchen haben) ist zusammenhängend, schmierig, der Kleister von Kartoffelstärkmehl hingegen gallertartig.

Ueber den Zustand, in welchem das Stärkmehl in diesem Kleister enthalten ist, war man lange Zeit in Zweifel, bis durch neuere Versuche von *Guerin* und *Payen* bewiesen worden ist, daſs die Kleisterbildung mehr in einer Aufquellung, als in einer wirklichen Auflösung beruht.

Verdünnt man frischen Kleister mit sehr vielem Wasser und gieſst die Mischung auf ein Filter, so geht eine klare Flüssigkeit hindurch, die man früher für eine Auflösung eines veränderten Stärkmehls, von *Amidin* hielt, verschieden von den auf dem Filter zurückbleibenden gallertartigen Theilen durch seine Auflöslichkeit in kaltem Wasser. Allein diese scheinbare Auflösung trennt sich bei dem Gefrieren in reines Wasser und in gallertartige Flocken, die sich in Wasser nicht mehr zertheilen. Dasselbe geschieht, wenn die oben erwähnte Auflösung im leeren Raume abgedampft wird, wo ein Rückstand bleibt, der in Wasser gallertartig aufschwillt, ohne sich vollkommen wieder zu lösen.

Wird die von frischem Kleister abfiltrirte klare Flüssigkeit mit einer Iodlösung vermischt, so entsteht eine dunkelblaue ganz durchsichtige Flüssigkeit, welche mit derselben Farbe durch Filtrirpapier geht. Allein es läſst sich durch gute Microscope erkennen, daſs die blaue Farbe durchsichtigen Flocken angehört, die in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Wenn diese scheinbare Lösung mit gallertartiger Thonerde, oder mit in Wasser vertheilter Hausenblase vermischt wird, so schlägt sich die entstandene Iodverbindung nieder und die darüberstehende Flüssigkeit erscheint farblos. Eine Gypsauflösung, $^1/_{10000}$ Chlorcalcium, sowie Säuren bewirken ebenfalls ihre Abscheidung von der Flüssigkeit. Kohle entfärbt die blaue

Lösung. Diese Erfahrungen berechtigen zu dem Schlusse, dafs die Wirkung des heifsen Wassers auf das Stärkmehl in der Bildung einer chemischen Verbindung beruht, welche grofse Mengen Wasser wie ein Schwamm mechanisch in sich aufnimmt, ähnlich wie diefs bei den Schleimen (Traganth, Salep etc.) geschieht.

Durch mehrere Tage lang fortgesetztes Kochen des Kleisters mit Wasser erhielt *Vogel* eine bitterschmeckende gummihaltige Auflösung und einen gallertartigen unlöslichen Rückstand.

Der Kleister trocknet an der Luft zu einer gelblichen, durchscheinenden, hornartigen Masse ein, die sich durch Wasser wieder erweichen läfst und zu einer undurchsichtigen kleisterartigen Gallerte wieder aufquillt.

Sich selbst überlassen wird der Kleister nach und nach dünnflüssig, bei eingemengten fremden Substanzen (Kleber) nimmt er einen süfsen Geschmack an und wird zuletzt ohne Gasentwickelung sauer. Es entsteht hierbei Trauben- (Stärke-) Zucker, zuletzt Milchsäure. Kleister aus Weizenmehl (ein Gemenge von Stärkmehl mit Kleber), Reismehl und andern Mehlarten erleidet diese Veränderung noch rascher, mit dem Unterschiede jedoch, dafs er zuletzt übelriechend (von freiwerdendem Schwefelwasserstoff) wird, und bei Zusatz von Alkalien Ammoniak entwickelt.

Die von einem mit Wasser sehr verdünnten Kleister abfiltrirte klare Flüssigkeit wird durch Baryt- und Kalkwasser in weifsen Flocken gefällt, die sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder lösen. *Phosphorsaurer Kalk* wird in einer Abkochung von Stärkmehlkleister in bemerklicher Menge gelöst. *Basisch essigsaures* und *salpetersaures Bleioxid* bringen in dieser Flüssigkeit dicke weifse Niederschläge hervor; sie wird durch Zusatz von *Alkohol* in der Form eines durchscheinenden weifsen Gerinnsels gefällt, was in reinem Wasser vollkommen wieder verschwindet. Durch *Gerbsäure* entsteht darin anfänglich eine milchige Trübung, später setzt sich eine durchscheinende zähe Masse in dieser Mischung ab, welche in der Wärme wieder verschwindet. Pflanzenstoffe, welche Gerbsäure und Stärkmehl enthalten, geben deshalb beim Abkochen klare Flüssigkeiten, die sich beim Erkalten trüben, während der kalte Auszug ein Extract liefert, was sich in kaltem und warmem Wasser klar auflöst. (Unterschied des kalt- und warmbereiteten Ratanhiaextractes.)

Durch Säuren wird das Stärkmehl in *Dextrin*, zuletzt in Zucker verwandelt, durch Alkalien in Dextrin (?). Mit Iod bildet es eine Verbindung von indigblauer Farbe; durch Brom wird es feuergelb gefärbt.

## *Verhalten des Stärkmehls zu Säuren.*

*Verhalten in der Kälte.* Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Pflanzensäuren haben auf Stärkmehl in seinem gewöhnlichen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung; die erstere wird in Stärkezuckerfabriken angewendet, um das frisch dargestellte Stärkmehl in feuchtem Zustande aufzubewahren und vor dem Schimmeln zu schützen. Die im Winter aus Kartoffeln z. B. dargestellte Stärke, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, hält sich Monate lang ohne Veränderung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Stärkmehl unter Erhitzen verkohlt. Kalt damit zusammengerieben wird es bei Zusatz von Wasser vollkommen löslich und in *Dextrin* verwandelt.

Gegen sehr concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) verhält sich das Stärkmehl auf eine eigenthümliche Weise, sie geht nämlich eine Verbindung damit ein, die von *Braconnot* entdeckt und mit *Xyloidin* bezeichnet worden ist.

*Xyloidin.* Kartoffelstärke mit Salpetersäure in einem Porcellanmörser zusammengerieben, löst sich zu einer durchscheinenden schleimigen Gallerte ohne Gasentwickelung auf, welche durch Zusatz von reinem Wasser zu einer weifsen, käsigen, in Wasser völlig unlöslichen Masse gefällt wird. Der entstandene Niederschlag, gewaschen und getrocknet, stellt das Xyloidin dar.

Das Xyloidin ist weifs, pulvrig, geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, durch Iodauflösung wird es gelb gefärbt. In siedendem Wasser und verdünnter Schwefelsäure wird es weich und klebrig, ohne sich bemerklich zu lösen. In concentrirter Salzsäure ist es in der Wärme löslich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine klare Lösung, die durch Wasser nicht getrübt wird. Es ist leicht löslich in der Kälte in verdünnter Salpetersäure und giebt beim Sieden damit Oxalsäure, keine Schleimsäure. Alkalien fällen es aus der kalten Lösung. In starker Essigsäure ist es leicht zu einem dicken Schleime löslich, der durch Wasser zu einer festen weifsen Masse coagulirt wird. Die essigsaure Lösung giebt eingetrocknet eine durchsichtige Masse, auf Papier und Holz gestrichen einen glänzenden firnifsartigen Ueberzug, der der Wirkung des Wassers vollkommen widersteht. In der Kälte ist es in Ammoniak und kaustischer Kalilauge nicht auflöslich, es wird aber klebrig und durchscheinend; beim Kochen erfolgt ein braune Auflösung. Das Xyloidin ist in Alkohol nicht oder sehr wenig löslich. Indiglösung wird in Berührung mit Xyloidin nicht entfärbt. Es ist im hohen Grade leicht entzündlich.

*Sägespäne, Leinwand, Baumwolle* liefern beim Erwärmen mit starker Salpetersäure ohne Gasentwickelung eine schleimige Lösung, aus der man durch Wasser ebenfalls Xyloidin erhält. *Traganthgummi, arabisches Gummi, Inulin* und *Saponin* (aus der Rinde von *Gymnot. canadensis*) liefern es ebenfalls, begleitet von einem andern Zersetzungsprodukt von bitterm Geschmack. Das Gummi aus Leinwand, feiner Rohrzucker, Mannit und Milchzucker geben kein Xyloidin.

*Pelouze* beobachtete, dafs die schleimige Auflösung der Kartoffelstärke in Salpetersäure, sich selbst überlassen, nach und nach die verschiedenen Färbungen eines Gemenges von Salpetersäure und Stickoxidgas annimmt, und dafs sie bei längerem Stehen ihre Eigenschaft, durch Zusatz von Wasser Xyloidin fallen zu lassen, vollständig verliert. Bei diesem Zeitpunkte abgedampft, erhält man eine zerfliefsliche sehr saure Masse, welche keine Oxalsäure enthält. (Es wird hierbei eine von der Zuckersäure verschiedene stickstofffreie Säure neben Ameisensäure gebildet.)

Das Xyloidin ist nach *Pelouze* nach der Formel $C_6 H_8 O_4 + N_2 O_5$ zusammengesetzt.

Versetzt man ein Gemenge von Kartoffelstärkmehl und starker Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich viel Stickoxidgas und Wasser fällt daraus eine kleisterartige Substanz, welche getrocknet und mit Alkohol gekocht sich theilweise löst. Beim Erkalten der alkoholischen Auflösung schlägt sich eine weifse unkristallinische Materie nieder, welche im Wasser zusammenbackt, an den Zähnen klebt und dem Wachse gleicht, aber nicht schmilzt. Diese Produkte verdienen eine genauere Untersuchung.

*Verhalten in der Wärme.* In einer Mischung von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Th. Wasser löst sich das Stärkmehl in der Wärme vollkommen auf und diese Auflösung giebt bei der Destillation unter starkem Aufblähen eine reichliche Menge Ameisensäure, welche von einem die Augen stark reizenden flüchtigen Oele begleitet ist, während sie schwarz wird und eine poröse in Wasser unlösliche Masse hinterläfst.

Erhitzt man Kleister von Weizenstärkmehl unter Zusatz von Salzsäure, so wird die Mischung dünnflüssig, sie bleibt aber trübe und hinterläfst beim Filtriren auf dem Filter eine gelatinöse Masse, welche durch Iod nicht mehr blau gefärbt wird. Die durch das Filter gehende Flüssigkeit wird anfänglich durch Iodtinktur blau niedergeschlagen, bei längerem Stehen verliert sie diese Eigenschaft völlig. Die frische Auflösung enthält ihrem chemischen Verhalten nach unveränderte Stärkesubstanz. Aus der Auflösung von Stärkmehl in verdünnter Schwefelsäure erhält man durch Zusatz von Alkohol ein weifses Coagulum, welches keine Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthält. (*Keller, A. W. Hofmann.*) Bei gelindem Erwärmen verwandelt sich das Stärkmehl in *Dextrin.*

*Dextrin.* Eine Mischung von 1000 Th. Kartoffelstärke mit 60 Th. Weinsäure, welche eine Stunde lang in einem verschlossenen Gefäfse einer Temperatur von 125° ausgesetzt wurde, gab, mit Kreide gesättigt, beim Abdampfen auf $^1/_5$ eine durchscheinende gallertartige Masse, die beim Trocknen den glasigen, muschligen Bruch und alle Eigenschaften des arabischen Gummi's zeigte (*Couverchel*); sie besafs einen faden, schleimigen Geschmack und enthielt etwas Traubenzucker, der sich durch Auflösen in Wasser und Fällung mittelst Alkohol entziehen liefs. Das in Alkohol unlösliche Produkt der Einwirkung der Säure auf das Stärkmehl hat den Namen *Dextrin* von der Eigenschaft seiner wässerigen Lösung, den polarisirten Lichstrahl nach Rechts abzulenken, erhalten. Es entsteht bei der Auflösung von Amylon in verdünnten Mineralsäuren, und ist das erste Produkt, was bei seinem Uebergang in Zucker (Stärkezucker) gebildet wird; daher es stets bei seiner Darstellung mehr oder weniger von Zucker begleitet ist. Am leichtesten erhält man das Dextrin, wenn man in Kleister verwandeltes Stärkmehl (100 Theile) mit einem warmen Auszug von (5 Theilen) Gerstenmalz einer Temperatur von 60 — 65° aussetzt. Sehr rasch verliert die Mischung ihre kleisterartige Beschaffenheit und wird schleimig; sobald die Flüssigkeit von Iodauflösung nicht mehr gefärbt wird, ist die Umwandlung als vollendet anzusehen. Je nach der Menge des angewendeten Malzes und der Dauer der Digestion hat man in der Flüssigkeit mehr oder weniger Zucker (siehe *Diastase*). Setzt man der Mischung Hefe zu, so geht die Flüssigkeit in Gährung über, aller Zucker verschwindet und in der schleimigen Flüssigkeit bleibt das Dextrin zurück. In diesem Zustande ist das Dextrin in dem Bier enthalten, was seine schleimige Beschaffenheit davon erhält. Die Mischung von Zucker und Dextrin wird durch Gerbesäure, durch Galläpfeltinktur, durch Bleiessig, Kalk- und Barytwasser nicht gefällt, durch Iod nicht blau gefärbt, ein Verhalten, was sie wesentlich von dem Amylon unterscheidet.

Durch Behandlung mit 84procentigem Alkohol, in welchem das reine Dextrin unlöslich, der Zucker leicht löslich ist, kann man den Zucker vom Dextrin scheiden. Am besten geschieht diefs, wenn eine concentrirte wässerige Lösung mehrmals mit 84procentigem Alkohol gefällt wird, wodurch sich das Dextrin in Gestalt eines dicken Syrups unlöslich abscheidet, während der Zucker in Auflösung bleibt.

In einem warmen Luftstrom getrocknet stellt das Dextrin eine nicht kristallinische Masse dar von 1,25 spec. Gewicht, welche die physikalischen Eigenschaften des arabischen Gummi's besitzt, sie ist aber wesentlich davon durch die Leichtigkeit verschieden, mit welcher sie durch verdünnte Schwefelsäure und einen warmen Malzauszug vollständig in Zucker übergeführt werden kann; sie liefert ferner, mit Salpetersäure oxidirt, keine Schleimsäure. Die mit Aetzkali versetzte Auflösung von Dextrin läfst sich mit verdünntem schwefelsaurem Kupferoxid vermischen, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Man erhält eine tief blaugefärbte Flüssigkeit, die, auf 85° erwärmt, rothes Kupferoxidul unter Entfärbung absetzt, eine Eigenschaft, die das arabische Gummi und die Schleime unter denselben Umständen nicht zeigen.

Das Dextrin löst sich leicht in Weingeist von 30 p. c. Alkoholgehalt, schwieriger in 45procentigem, es ist unlöslich in 80procentigem. Eine bei 24° gesättigte Auflösung von Dextrin in 56procentigem Weingeist setzt beim Abkühlen wasserhaltiges Dextrin in der Form eines Syrups ab, diese Auflösung wird durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxid nicht getrübt; versetzt man hingegen eine wässerige Dextrinauflösung mit Ammoniak und mischt sie mit basisch essigsaurem Bleioxid, so erhält man einen reichlichen weifsen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Dextrin mit Bleioxid enthält.

Eine Mischung von Holzgeist mit concentrirter wässeriger Dextrinlösung wird ferner durch eine Auflösung von Baryt in Holzgeist niedergeschlagen. Der Niederschlag ist *Dextrin-Baryt.*

*Leiocome.* Unter diesem Namen kommt im Handel eine durch den Einflufs einer höheren Temperatur in kaltem Wasser löslich gemachte Kartoffelstärke vor, welche in Cattun- und andern Fabriken als Verdickungsmittel anstatt des arabischen Gummi's angewendet wird. Ein sehr gutes Verfahren, um Leiocome von möglichst heller Farbe zu gewinnen, besteht darin, dafs man 400 Th. Kartoffelstärke mit einer Mischung von 20 Tk. Wasser und einem Theil Salpetersäure (1,42 spec. Gew.) befeuchtet, gut durcheinander arbeitet, an der Luft trocknet und alsdann einer Temperatur von 108 bis 120° aussetzt, bis alle Salpetersäure vollständig entfernt ist. Bei der Siedhitze des Wassers einige Zeit erhalten, bleibt diese Mischung weifs und wird mit kaltem Wasser dick und schleimig, ohne sich aber vollständig zu lösen; in heifsem Wasser ist sie hingegen zu einer klaren, nicht gallertartigen Flüssigkeit löslich. In höherer Temperatur getrocknet wird sie schwach gelblich und löst sich alsdann wie Gummi im Wasser. Durch den blofsen Einflufs einer höheren Temperatur (150°) erhält die Stärke die Eigenschaften des Dextrins, allein es färbt sich in diesem Fall und nimmt eine hellbraune Farbe an. (*Payen.*) Dem im Handel vorkommenden Leiocome kann man durch Behandlung mit Alkohol den braunen Farbstoff entziehen, doch ist der Rückstand nicht reines Dextrin, sondern er enthält stets ein gewisse Menge Amylon eingemengt.

*Iod-Stärkmehl.* Die Eigenschaft des Stärkmehls, mit Iod eine indigoblaue Verbindung zu bilden, wurde zuerst von *Gaultier de Claubry* beobachtet; sie wird als ein sehr empfindliches Reagens auf Iod benutzt. Einige Eigenschaften der in Wasser löslichen Verbindung des Iods mit Stärkmehl sind S. 1246 schon angeführt. Die blaue Auflösung in Wasser wird durch Zusatz von Mineralsäuren gefällt, ebenso durch Alkohol, ein grofser Ueberschufs von Alkohol entzieht namentlich beim Erwärmen der Verbindung alles Iod.

Löst man in der von sehr verdünntem Stärkekleister abfiltrirten klaren Flüssigkeit Iodkalium auf und setzt nun Chlorwasser zu, so schlägt sich die Verbindung von Stärkmehl mit Iod als blaues Pulver nieder. (*Böttger.*) Der Niederschlag enthält Spuren von Salzsäure, er löst sich in reinem Wasser.

In einem ähnlichen Zustande erhält man das Iodstärkmehl, wenn Stärkekleister mit verdünnter Salzsäure erwärmt wird, so dafs eine klare Auflösung entsteht, die man mit einer Auflösung von Iod in Alkohol so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag löst sich in reinem Wasser, nicht in säurehaltigem oder salzhaltigem Wasser. Man bringt ihn auf ein Filter, läfst ihn abtropfen und wäscht ihn mit kleinen Portionen Wasser, bis die Flüssigkeit intensiv blau gefärbt durchfliefst. Die feuchte zurückbleibende blaue Masse trocknet man unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure.

Das auf diesem Wege dargestellte Iodstärkmehl ist eine gummiartige, schwarzblaue, glänzende, zerreibliche Masse, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht und klebrig wird. Auf dem angegebenen Wege dargestellt enthält sie Salzsäure. Die dunkelblaue Auflösung der Iodstärke wird beim Kochen farblos, beim Erkalten wieder blau gefärbt. Die Entfärbung wird durch eine Trennung von Iod bewirkt, was sich beim Sieden mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Nimmt man zur Auflösung soviel Wasser, dafs das sich abscheidende Iod gelöst bleibt, so wird nach dem Erkalten die Verbindung mit ihrer ursprünglichen Farbe wieder hergestellt; durch fortgesetztes Kochen kann alles Iod verflüchtigt werden, so dafs die Farbe beim Erkalten nicht wieder erscheint. Zusatz von Iodtinktur färbt alsdann die Flüssigkeit wieder blau, ein Beweis, dafs die Stärke hierbei nicht wesentlich geändert wird; beim Kochen geht ein Theil des Iods in Iodwasserstoffsäure über, daher durch Zusatz von Chlor die blaue Farbe wieder erscheint. Die blaue Auflösung, welche man durch wässerigen Stärkekleister beim Zusatz von Iodtinktur erhält, behält ihre blaue Farbe jahrelang unverändert. Die salzsäure- oder schwefelsäurehaltige blaue Auflösung entfärbt sich hingegen beim Aufbewahren, theils indem sich Iod verflüchtigt, theils durch Verwandlung des Stärkmehls in Dextrin.

Die blaue Auflösung der Iodstärke in Wasser entfärbt sich unter Bildung von Iodwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff. Diese Entfärbung hat man als Mittel benutzt, um die Quantität von Schwefelwassersteff in Mineralwassern zu bestimmen.

Durch starken Alkohol, durch alle Alkalien wird dem Iod-Stärkmehl das Iod entzogen, es wird entfärbt durch Chlor, Brom, schweflige Säure, arsenige Säure und Sublimat.

Die wässerige Auflösung des Iod-Stärkmehls entfärbt sich im Sonnenlichte sehr rasch unter Bildung von Iodwasserstoffsäure, und nimmt in diesem Fall ihre ursprüngliche Farbe durch Chlor, Salpetersäure etc. wieder an.

Nach *Lassaigne* enthält das Iod-Stärkmehl auf 1 At. Stärkmehl ($C_{10} H_{20} O_{10}$) 2 At. Iod, allein diese Verbindung enthält nach *Payen* freies Iod; es gelang letzterem nicht, Verbindungen zu erhalten, die über 4 p. c. Iod enthielten. Die nach der beschriebenen Methode dargestellte Iodstärke ist nicht analysirt.

Zur Entdeckung des Iods in Mineralwassern durch Stärke schlägt man verschiedene Wege ein. Am einfachsten vermischt man das zu prüfende Wasser mit etwas Stärkmehlkleister und setzt tropfenweise Salpetersäure zu; Chlorwasser kann zu demselben Zweck benutzt werden, doch nur mit grofser Vorsicht, da durch den geringsten Ueberschufs von Chlor die blaue Farbe wieder verschwindet. Man dampft auch häufig das Mineralwasser zur Trockne ab, übergiefst den Salzrückstand in einem verschliefsbaren Gefäfse mit concentrirter Schwefelsäure und hängt mit Stärkmehlkleister bestrichenes Papier in die Oeffnung des Gefäfses, die man nachher verschliefst. Die Erscheinung einer blauen Farbe ist in allen diesen Fällen ein Beweis für das Vorhandenseyn von Iodmetallen.

Vermuthet man Iodsäure in einer Flüssigkeit, so vermischt man sie mit Stärkmehlkleister und setzt nach und nach tropfenweise eine Auflösung von schwefliger Säure hinzu.

Nach diesen Verfahrungsweisen läfst sich $1/_{40000}$ Iod in einer Flüssigkeit mit Sicherheit darthun.

*Brom-Stärkmehl.* Ein Auflösung von Stärkmehl in Salzsäure giebt mit Brom einen orangegelben Niederschlag, der sich beim Trocknen in gewöhnlicher Temperatur unter Verflüchtigung des Broms schon zerlegt.

Die feuergelbe Farbe, welche Stärkmehl in der Mutterlauge des Seewassers bei Zusatz von Chlorwasser annahm, führte *Balard* auf die Entdeckung des Broms. Eine Mischung von Stärkekleister mit einer Flüssigkeit, welche Brom und Iod enthält, nimmt durch Chlor zuerst eine *blaue* Farbe an, die nach kurzer Zeit oder bei stärkerem Zusatz von Chlor in feuergelb übergeht.

Mit Chlor geht Stärkmehl keine Verbindung ein.

*Inulin, Helenin, Alantin, Dahlin* — Von *Funcke* 1804 entdeckt; von *Rose*, *John*, *Braconnot*, *Payen*, *Waltl*, *Mulder*, zuletzt von *Parnell* untersucht. — *Mulder* fand für das Inulin die Zusammensetzung des Stärkmehls; *Parnell* erhielt zwei Bleiverbindungen, wovon die eine, nach seinen Analysen, $C_{24} H_{42} O_{21} + 5PbO$, die andere $C_{24} H_{36} O_{18} + 3PbO$ ist; für das bei 100° getrocknete Inulin berechnet er die Formel $C_{24} H_{42} O_{21}$. — Findet sich in der *Alantwurzel* (von *Inula Helenium*), den Wurzelknollen der *Dahlie, Dahlia (Georginia) variabilis*, den *Erdäpfeln (Helianthus tuberosus)*, *Cichorienwurzel (Cichorium Intybus)* und nach *Waltl* überhaupt blos in den *Wurzeln* vieler *Syngenesisten (Synantheren)*, die *alle kein gewöhnliches Stärkmehl enthalten*, vorkommend. — Das Inulin wird am einfachsten aus den gefrornen Wurzelknollen der Dahlien (*Georginia variabilis W.*) oder andern inulinhaltigen Wurzeln wie das Kartoffelstärkmehl erhalten, indem man die Wurzeln zu Brei zerreibt, diesen auf ein feines Haarsieb bringt und so lange reines Wasser in einem feinen Strahl aufgiefst, als dasselbe noch milchig durchläuft. Das Inulin setzt sich ab, man giefst das

helle Wasser ab, rührt den Brei mit reinem Wasser an, läfst ablagern, und wiederholt dieses so lange, bis das Wasser völlig farblos über dem Brei steht (auf einem Filter läfst es sich nicht waschen). Setzt sich das Inulin nicht ab, so erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, nimmt den gerinnenden Eiweifsstoff ab, und läfst erkalten, wo es sich bald ablagert und ausgewaschen werden kann. Aus trockenen Wurzeln wird es auch durch Auskochen mit heifsem Wasser erhalten, wo es aus der heifs colirten und durch Abdampfen bis zur Syrupsdicke concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten niederfällt, und durch Auswaschen mit kaltem Wasser, wiederholtes Lösen in kochendem und Erkalten gereinigt wird. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es trocknet zu einer weifsen brüchigen Masse aus, die aus kristallinischen Körnern besteht, oder bildet ein zartes weifses Pulver; klebt an den Zähnen; über dem Kochpunkt des Wassers ist es schmelzbar (und wandelt sich hierbei nach *Waltl* in *Pyro-Inulin*, eine pechartige süfsliche Masse, die auch in kaltem Wasser leichtlöslich ist, um. Auch kalte conc. Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln es unter Bräunung in diese Substanz). Es ist geschmacklos, unlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser. Die Lösung ist mehr dünnflüssig, nicht kleisterartig wie von Stärkmehl. Beim Erkalten fällt das Inulin wieder nieder. Hierdurch unterscheidet sich dasselbe vorzüglich vom Stärkmehl. Die sehr verdünnte Lösung trübt sich aber beim Erkalten nicht. Weingeist, in welchem Inulin unlöslich ist, fällt es hieraus. Iod färbt das Inulin nur vorübergehend braun. Kalkwasser, Zinnsolution, Bleizucker, Quecksilberoxidul-, Silberoxid-Salze und Gallustinktur fällen die wässerige Lösung nicht. Gegen Alkalien verhält es sich wie Stärkmehl. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt es beim Kochen schnell in sehr süfsen Schleimzucker; *Waltl*. Auch durch blofses gelindes Erhitzen für sich verwandelt es sich in Zucker; *Braconnot*. Mit Hefe und Wasser vermengt ist es der geistigen Gährung fähig; *Payen*. — Seit Kurzem fängt man an, das Inulin als Arzneimittel zu gebrauchen. Es ist auch, wie oben angeführt, Bestandtheil officineller Pflanzen, und ist vielleicht nährender als Stärkmehl, da es leichter in Wasser löslich ist.

*Flechten-* oder *Moos-Stärkmehl*. — Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ (*Mulder*). — Von *Berzelius* entdeckt. — Es wird aus dem durch Kali u. s. w. von dem Bitterstoff befreiten Moos oder Flechte durch Auskochen, Erkalten des Decocts, Filtriren u. s. w. wie das Inulin erhalten. Schwarze, braunrothe, zusammenhängende, harte, spröde Masse. Von der schwarzfärbenden Substanz wird es befreit, wenn man die siedendheifse Lösung mit Alkohol fällt (*Guerin-Varry*). Der gelatinöse farblose Niederschlag ist dann beim Trocknen gelblich. — Geschmacklos. Schwillt im Wasser zu einer weifsen durchscheinenden Gallerte. Löst sich in kochendem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten das Moosstärkmehl gallertartig ausscheidet. An der Luft mit Wasser gekocht, bildet die Lösung auf der Oberfläche unlösliche Häute, die

sich zu Boden senken und leicht am Geschirr anhängen (daher brennt das isländische Moos leicht an, wenn es ohne Umrühren auf offenem Feuer gekocht wird). — Chlor verändert sie nicht bedeutend. Iodtinktur färbt die Moosstärke in der Auflösung nicht, die Moosgallerte wird davon blau. Bleiessig und Gallustinktur fällt die Lösung des Flechtenstärkmehls. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt es beim Kochen in Zucker, Salpetersäure in Oxal- und Zuckersäure, aber nicht in Schleimsäure. Gegen Basen verhält es sich wie gewöhnliches Stärkmehl.

Macht den Hauptbestandtheil der officinellen isländischen Flechte und mehrerer Präparate daraus, als Gelé, Pasta u. s. w., aus.

*Seifenkraut-Satzmehl.* Von *Trommsdorff* entdeckt. — Durch Auskochen der Seifenkrautwurzel und Kraut (*Saponaria officinalis*), Verdampfen des Auszuges bis auf $^1/_5$, wo sich unreines Satzmehl ablagert, welches durch wiederholtes Behandeln mit kaltem und wenig heifsem Wasser und Weingeist gereinigt wird, zu erhalten. Eine weifsgelbe, lockere, leicht zerreibliche, nicht krystallinische, geschmack- und geruchlose, an der Zunge klebende Masse, unlöslich in kaltem und in 700 Th. heifsem Wasser mit gelber Farbe löslich; die Lösung liefert beim Verdampfen unverändertes Satzmehl. Säuren entfärben die Lösung, Alkalien färben sie grünlichgelb; Metallsalze, Gallustinktur und Leimlösung fällen sid nicht, aber Eisensalze fällen sie dunkelbraun; Iod färbt sie grünn, dann blau. Säuren und Alkalien lösen es in der Hitze auf. In Aether und Oelen ist es unlöslich. In der Hitze wird es zerstört. Salpetersäure liefert damit keine Oxalsäure, sondern Kohlenstickstoffsäure.

*Hordein.* Ein sägespänartiges Pulver, welches nach *Proust* durch Waschen des Gerstenmehls erhalten wird; ist nach *Braconnot* und *Guibourt* ein blofses Gemenge von häutigen Theilen des Stärkmehls und Holzfaser, zum Theil auch Kleber. — Das *präparirte Gerstenmehl*, welches als sehr leicht verdauliches nährendes Mittel gerühmt wird, bereitet man, indem Gerstenmehl, in einen Beutel von Leinwand gebunden, 24 Stunden mit Wasser gekocht wird. Nach dem Erkalten zerschneidet man die feste Masse, und trennt den mittleren mehlartigen Theil als den gebräuchlichen von der dicken hornartigen Rinde.

### *Ueber die Zusammensetzung des Stärkmehls und Dextrins.*

Das Stärkmehl findet sich in den Höhlungen der Pflanzenzellen in Gestalt kleiner, im Sonnenlichte glänzender Körner, welche keine Kristallform besitzen; ihrem Verhalten nach zu heifsem Wasser bestehen die Stärkekörnchen aus concentrischen Schichten einer und derselben Materie (*Fritzsche*, *Link*, *Payen*, *Jaquelain*), deren äufsere Schicht durch kaltes Wasser nicht angegriffen wird. Da man nun durch Auflösung der Weizenstärke in Salpetersäure (bei der Darstellung der Oxalsäure) stets eine gewisse, wiewohl verhältnifsmäfsig kleine Menge Wachs erhält, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs wachs-, harz- oder kautschuckähnliche Materien Bestandtheile von Stärkmehl ausmachen, welche in gewöhnlichen Temperaturen die Wirkung des Wassers hindern, während sie, durch heifses Wasser erweicht, das Aufquellen des Amylons mit Wasser gestatten.

Durch Behandlung von Kartoffelstärkmehl mit Alkohol erhielt *Payen* nach dem Verdampfen des Alkohols $^1/_{2000}$ von dem Gewicht der Stärke eines butterartigen Oels, was eine gewisse Menge eines kristallinischen Fettes enthielt. Das Oel hielt *Payen* für fertig gebildetes Fuselöl, was es um so weniger seyn konnte, da gewöhnlicher Branntwein, der 50mal mehr

Fuselöl enthält, bei der Destillation oder beim Verdampfen keine Spur davon hinterläfst.

Von dem Gehalt an diesen fremden Materien hängt in vielen Stärkmehlarten ihre besondere Wirkung auf den Organismus ab, welche bei Stärkmehl aus Aronwurzel (*Faecula aronis*) oder Schwerdtlilien (*Faec. iridis*) von einer Beimischung des in diesen Wurzeln enthaltenen wirksamen harzartigen Bestandtheils herrührt.

In reinem, oder gereinigtem Zustande besitzen alle Stärkmehlarten, aus welchen Pflanzen oder Pflanzentheilen sie auch dargestellt seyn mögen, einerlei Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung des bei 100° im leeren Raum getrockneten Stärkmehls entspricht genau der Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$.

Das reine Dextrin enthält die nämlichen Elemente in demselben relativen Verhältnisse.

Das Stärkmehl verbindet sich mit Bleioxid in zwei Verhältnissen. Der mittelst ammoniakhaltigem basisch-essigsaurem Bleioxid und einer klaren Stärkmehlabkochung erhaltene Niederschlag ist, im leeren Raum bei 100° getrocknet, nach der Formel $C_{12} H_{20} O_{10} + 2PbO$ zusammengesetzt; bei einer Temperatur von 170 — 180° wird dieser Niederschlag gelb, unter Verlust von 1 At. Wasser (*Payen*), allein er enthält alsdann nach *Mulder* keine Stärke mehr. Das Dextrin giebt eine Verbindung mit Bleioxid, die nach der Formel $C_{12} H_{20} O_{10}, PbO$ und eine zweite, welche nach der Formel $C_{12} H_{20} O_{10} + 2PbO$ zusammengesetzt ist. Die letztere wird bei 180° gelb und erleidet einen Gewichtsverlust, der einem Atom Wasser entspricht.

---

*Holzartiges Stärkmehl.* (*Saussure.*) Nach der Behandlung des an der Luft zersetzten Stärkmehlkleisters mit kochendem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Schwefelsäure bleibt ein unlöslicher Rückstand, der von schwacher Kalilauge aufgenommen und daraus durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in der Form eines gelben leichten Pulvers fällbar ist, was sich mit Iodtinktur blau färbt und beim Trocknen an der Luft schwarz wird.

*Stärkmehlartige Faser.* Mit diesem Namen bezeichnet *Einhof* den faserigen Brei von Zellenwänden, welcher nach dem Zerreiben der Kartoffeln und Auswaschen der Stärke zurückbleibt. Sie erscheint in durchscheinenden Fasern, welche beim Kochen mit Wasser gallertartig aufquellen und erst bei langem Kochen einen Kleister bilden. Durch Iodtinktur werden sie tief blau gefärbt, beim Trocknen grauweifs, hart und brüchig.

*Vauquelin* erhielt durch Kochen mit Wasser aus dieser Faser $^1/_4$ bis $^1/_3$ Holzfaser. *Clouet* erhielt nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure daraus ebenfalls $^3/_4$ p. c. von dem Gewichte der Kartoffeln einer reinen Holzfaser. Durch Verdampfen der wässerigen Abkochung der frischen Kartoffelfaser erhielt *Vauquelin* einen nur in siedendem Wasser löslichen Schleim oder Gummi (Pectin oder Pectinsäure; *L. Gmelin*), der sich von Dextrin dadurch unterschied, dafs er bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure bildete.

Die jungen Wurzeln der Steckrüben und gelben Rüben enthalten ebenfalls stärkmehlartige Faser (Pectin?); *Einhof*.

Aehnlich dieser stärkmehlartigen Faser ist das von *Schleiden* beschriebene *Amyloid*, womit er eine Substanz der Zellenwände in den Samenlappen von *Schotia latifolia, speciosa, Hymenaea Courbaril, Alumana urens* etc. bezeichnet. Zerschneidet man die Cotyledonensubstanz in feine Späne und benetzt sie mit Iodtinktur, so nehmen die Zellenwände eine blaue Farbe an. Mit Wasser gekocht bilden sie eine schleimige, nicht kleisterartige Flüssigkeit, die sich mit Iodwasser goldgelb färbt; durch weingeistige Iodtinktur wird sie hingegen als eine blaue Gallerte niedergeschlagen. Der blaue Niederschlag löst sich in destillirtem Wasser mit

gelber Farbe. (Da der Weingeist der Iodtinktur alle Arten von Schleime gallertartig fällt, und durch Vermischen mit Wasser Iod als feines Pulver daraus abgeschieden wird, so ist die Anwesenheit einer stärkmehlähnlichen löslichen Substanz in diesen Samen sehr zweifelhaft.) Nach dem Kochen mit Wasser wird das ungelöst zurückbleibende der Samenlappen von Iodtinktur noch blau gefärbt.

Papier erweicht sich in mäfsig concentrirter Salpetersäure und wird gallertartig, bei Zusatz von Iodtinktur färbt sich die Masse stellenweise blau. (*L. Gmelin.*)

Wird nach *Schleiden* feinzertheilte Holzsubstanz, z. B. Raspelspäne von Kiehnspänen (*Pinus sylvestris*) mit Aetzkalilauge abgedampft und eine Zeitlang im Sieden erhalten, das Alkali sodann mit Schwefelsäure übersättgt und Iodtinktur zugesetzt, so färben sie sich blau oder schwarzblau. Nach demselben Beobachter wird Baumwolle in Stärkmehl übergeführt, wenn sie mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure (3 Th. concentrirter Säure und 1 Th. Wasser) befeuchtet eine halbe Minute stehen gelassen, in einem Porcellanmörser zerrieben und zu der Masse eine reichliche Quantität Iodtinktur zugesetzt wird, wo sich die Baumwolle tief dunkelblau färbt.

Dieser Versuch gelingt leicht und die Baumwolle nimmt in der That unter diesen Umständen die blaue Farbe der Iodstärke an; allein nichtsdestoweniger darf man den Schlüssen, die man aus der Entstehung der blauen Farbe gezogen hat, keine zu grofse Bedeutung beilegen. Die blaue Farbe der Iodstärke ist nämlich nichts anders als die Farbe des unendlich feinzertheilten Iods, ähnlich wie die Purpurfarbe vieler Goldverbindungen dem metallischen Golde angehört. Die Stärke verhält sich gegen Iod ähnlich wie Thonerdehydrat gegen Farbstoffe, und wenn wir die Oberfläche eines Körpers, eines organischen oder unorganischen, mit Iod in gleicher Weise zu verbinden vermögen, so erscheint diese blau, weil das feinzertheilte Iod eine tief violettblaue Farbe besitzt. Leinwand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet wird gallertartig und durch Zusatz von Iodtinktur blau gefärbt. Wird die Schwefelsäure völlig, zuerst mit Alkohol, zuletzt mit Wasser ausgewaschen, so färbt sich der Rückstand durch eine Auflösung von Iod mit Essigsäure nicht mehr blau. Mit Iodtinktur befeuchtet erscheint sie ebenfalls nicht blau, setzt man aber Wasser zu, wodurch Iod aus der Iodtinktur auf die aufgequollene Faser gefällt wird, so nimmt sie eine blaue Farbe an. Dasselbe zeigt sich mit Leinwand, die man mit concentrirter Kalilauge einige Minuten im Sieden erhalten hat, bis sie eine braungelbe Farbe annimmt; wird alsdann das Kali durch Essigsäure neutralisirt, die Flüssigkeit hinweggegossen und die rückständige Leinwand mit Iodtinktur befeuchtet, so färbt sie sich beim Zusatz von Wasser tief blau.

Das sich in beiden Fällen Färbende ist nicht die Leinwand, sondern ein durch die Einwirkung der Schwefelsäure oder des Kali's neugebildeter Körper, der in seinem Verhalten von Stärke gänzlich abweicht.

Hängt man mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Leinwand über einer reinen Porcellanschale auf, so zieht die Schwefelsäure nach und nach Wasser an und es sammelt sich in der Schale eine farblose, ganz durchsichtige, sehr saure Flüssigkeit an, welche folgendes Verhalten zeigt. Sich selbst überlassen wird sie dick und gallertartig und giebt bei Zusatz von Wasser einen weifsen Niederschlag, der bei Zusatz von Iodtinktur völlig weifs bleibt. Wird aber die Iodtinktur zuerst und nachher erst Wasser zugesetzt, so schlägt sich Iod und der weifse Körper gleichzeitig nieder, und in diesem Fall erhält man den Niederschlag blau, d. h. durch Iod gefärbt.

Das Flechten- oder Moosstärkmehl, sowie das Inulin, werden in ihren wässerigen Lösungen durch Iod nicht blau gefärbt, beide stehen aber in ihrem chemischen Verhalten dem Stärkmehl unendlich näher, wie die Holzfaser, und die Ursache, dafs sie sich durch Iod nicht färben, liegt offenbar darin, dafs sie sich in Wasser vollkommen lösen und im gelösten Zustande keine Verbindung mit Iod eingehen, während sich auf den feinzer-

theilten aufgequollenen Flocken des Stärkmehls das Iod niederschlägt. Die durchscheinende Moosgallerte hingegen färbt sich mit Iodtinktur blau.

### *Gummi.*

Mit dem Namen *Gummi* bezeichnete man ehedem eine Menge höchst verschiedenartiger Substanzen, welche, aus Pflanzen ausschwitzend oder ausfliefsend und erhärtend, nur durch diese Form ihres Vorkommens Aehnlichkeit mit einander hatten; viele natürlichen Harze, Camphor hiefsen Gummi. Die nähere Kenntnifs und Erforschung der Eigenschaften dieser verschiedenartigen Substanzen führte später, indem man die ähnlichen zusammenstellte, auf mehrere Gruppen, von denen die Gummigruppe in dem Folgenden abgehandelt werden soll.

§. 257. Mit Gummi bezeichnet man im Allgemeinen einen in dem Pflanzenreiche sehr verbreiteten Bestandtheil, welcher im reinen Zustande eine feste, trockne, spröde, durchsichtige oder durchscheinende, farblose (zuweilen durch fremde Beimischungen gefärbte) Masse von glänzendem muschligem Bruch darstellt. Der Hauptcharakter der Gummiarten ist ihre Unfähigkeit zu kristallisiren, ihre Geruch- und Geschmacklosigkeit und ihre Unlöslichkeit in Aether, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen.

§. 258. Durch ihr Verhalten gegen kaltes Wasser lassen sich die verschiedenen Gummiarten in mehrere Unterabtheilungen bringen: 1) *In kaltem Wasser lösliches Gummi;* a) *Arabin,* b) *Schleim.* — 2) *In kaltem Wasser nur aufschwellendes Gummi;* a) *Bassorin,* b) *Cerasin,* c) *Pectin.* In ihrem chemischen Verhalten haben diese verschiedenen Gummiarten die Eigenschaft gemein, dafs sie mit Salpetersäure unter andern Produkten Schleimsäure liefern.

§. 259. Nach ihrer Zusammensetzung geordnet gehören die verschiedenen Gummiarten zwei Klassen durchaus verschiedener Verbindungen an, welche getrennt werden müssen, indem sie, bis auf ihre Geschmacklosigkeit und Unkristallisirbarkeit, kaum eine andere Eigenschaft mit einander gemein haben, (da man namentlich die Bildung der Schleimsäure als Oxidationsprodukt durch Salpetersäure nicht als Charakter eines Gummi's ansehen kann, indem der Milchzucker, den man nicht zu den Gummiarten rechnet, unter denselben Umständen ebenfalls Schleimsäure liefert). Das *Cerasin* enthält nämlich in seiner Zusammensetzung Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die beiden letzteren Elemente genau in dem Verhältnifs wie im Wasser; *Schleim, Bassorin, Pectin* enthalten ein gröfseres Verhältnifs von Sauerstoff.

## 1) *In kaltem Wasser lösliches Gummi.*

### *Arabin.*

Kommt möglichst rein als *arabisches, Senegal-Gummi (Gummi arabicum, G. Senegal)* vor. Fliefst aus mehreren Acacienarten, als Acacia

tortilis, Sejal, Ehrenbergi, vera, arabica, Senegal u. s. w., als ein an der Luft erhärtender Saft aus.

Ueber seine Zusammensetzung siehe Anhang.

§. 260. Das gemeine (arabische) Gummi hat die §. 257 u. 258 1) angegebenen *Eigenschaften*. Ist im reinsten Zustande farblosdurchsichtig (geringere Sorten sind mehr oder weniger gelb oder braun. Durch Erhitzen der wässerigen Lösung mit *sehr wenig* Chlor läfst sich das braune Gummi schnell entfärben), hart, spröde, von stark glänzendem muschligen Bruch. Spec. Gewicht 1,3 bis 1,4. Schmeckt fade, schwach süfslich, zergeht im Munde, klebt stark an den Zähnen. Im lufttrocknen Zustande enthält es gegen 16 p. c. Wasser, welches es bei anhaltendem Erhitzen bis zum Kochpunkt des Wassers verliert, aufserdem enthält es noch gegen 3 p. c. Salze. Das von beiden möglichst befreite reine Gummi, *Arabin*, ist eine farblose, ganz geschmacklose Masse; unschmelzbar, wird jedoch bei 182° C. weich und läfst sich in Fäden ziehen, in stärkerer Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist das Gummi leicht löslich, bildet mit wenig Wasser einen sehr zähen klebenden Schleim. (Die Lösung von einem Theil arabischem Gummi in 3 Theilen Wasser hat Syrupconsistenz. Wird diese mit $1/4$ Borax zusammengerieben, so erstarrt das Ganze zu einer dichten, gallertartigen, fast festen Masse; Zuckersaft, auch Säuren und weinsteinsaures Kali, machen die Verbindung wieder flüssig, syrupartig. Aehnlich wirken andere boraxsaure Alkalien.) Aetzkali coagulirt die Gummilösung, ein Ueberschufs macht sie wieder klar, Alkohol schlägt die Verbindung käseartig nieder. In Wasser ist dieselbe leicht löslich. Kieselfeuchtigkeit trübt die wässerige Lösung und fällt sie nach einiger Zeit in weifsen Flocken; schwefelsaures Eisenoxid fällt sie in dichten gelben Flocken, oder gesteht damit zu einer gelben gallertartigen Masse. Dieser Niederschlag ist in überschüssiger Kalilauge löslich. Bleiessig (nicht Bleizucker) fällt sie in dichten, weifsen, käsigen Flocken. Auch salpetersaures Quecksilberoxidul fällt sie weifs. Wenn man zu einer durch Aetzkali alkalisch gemachten Gummiauflösung schwefelsaures Kupferoxid zusetzt, so entsteht ein blauer Niederschlag, den man in der Flüssigkeit zum Sieden erhitzen kann, ohne dafs er schwarz wird. (Siehe das Verhalten des Dextrins.)

Durch starken Weingeist wird eine Gummiauflösung in weifsen käsigen Flocken gefällt, Gallusaufgufs bringt keine Veränderung darin hervor. Gummi ist nicht der geistigen Gährung fähig.

Die verdünnte Auflösung des Gummi's wird an der Luft schimmlicht und nimmt eine saure Reaction an. Nach *Brugnatelli, Biot* und *Persoz* verwandelt sich das Gummi vollständig in gährungsfähigen Traubenzucker, wenn eine Mischung von 798 Th. Gummi in 1724 Wasser gelöst mit 150 concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 200 Th. Wasser, eine Zeitlang in einer Temperatur von 96° erhalten wird.

Nach den Versuchen von *Vauquelin* und *Simonin* entsteht durch die Einwirkung von Chlorgas auf eine Gummiauflösung eine organische Säure

(*Vauquelin* hält sie für Citronsäure), welche von Andern nicht erhalten werden konnte.

In der Pharmacie wird das Gummi häufig als Arzneimittel in Wasser gelöst zu Mixturen, Emulsionen etc. angewendet; es mufs rein weifs, geschmacklos und in Wasser vollkommen löslich seyn; bleiben aufgequollene gallertartige Theile, so war es mit andern Gummiarten verfälscht.

Beim Pulvern des Gummi's in metallenen Mörsern mufs allzuheftiges Stofsen vermieden werden, sonst nimmt es leicht einen (häufig vorkommenden) brandigen Geschmack an.

Das arabische und Senegal-Gummi hinterläfst nach dem Einäschern mehrentheils 2—3 p. c. einer weifsen Asche, in welcher Kalk ein nie fehlender Bestandtheil ist.

### b) *Lösliches schleimiges Gummi, Schleim.*

Kommt in vielen Pflanzentheilen vor, z. B. dem Flohsamen (von Plantago Psyllium), dem Leinsamen (von Linum usitatissimum), den Quittenkernen (von Pyrus Cydonia). Die Asperifoliae (oder Borragineen), z. B. Symphytum u. s. w., so wie die *Linné'sche* Klasse Monadelphia, Ordnung Polyandria oder die Familie der Malvaceen enthält vorzüglich schleimhaltige Pflanzen, wie Althaea, Malva etc.; — in dem Bockshornsamen (von Trigonella Foenum graecum) u. v. a.

**§. 261.** Man erhält den Schleim aus diesen Pflanzen durch Einweichen in kaltes Wasser, oder Ausziehen mit heifsem, und Behandeln des Auszugs mit Weingeist; der Schleim scheidet sich ab. — Der Schleim unterscheidet sich von dem gemeinen Gummi, dafs er nicht so klar durchsichtig, im trockenen Zustande weniger brüchig, mehr zähe ist. Er löst sich ebenfalls in kaltem Wasser; die Lösung ist aber weniger klar, meistens aufgequollener (1 Th. *Quittenkerne* macht 48 Th. Wasser so dickflüssig wie Syrup) und mehr schlüpfrig fadenziehend; sie wird häufig durch Säuren und viele Salze gefällt, welche die Lösung des Gummi's nicht verändern, z. B. durch Alaun, Zinnsolution, Bleizucker; dagegen fällt sie die Kieselfeuchtigkeit nicht; auch Boraxlösung verdickt den Schleim nicht. In der Hitze verhält sich der Schleim wie gemeines Gummi; Salpetersäure bildet damit neben Kleesäure auch zum Theil Schleimsäure und Kohlenstickstoffsäure.

Die Schleime werden häufig als Arzneimittel verwendet: Den *Leinsamenschleim* (*Mucilago sem. Lini*) erhält man aus den ganzen Samen mit kockendem oder bis auf 56° C. erwärmtem Wasser. Den *Quittenkernschleim* (*Muc. sem. Cydonior.*) durch Einweichen der ganzen Kerne in kaltes oder laues Wasser (der Schleim umgiebt als ein körnig durchsichtiger Ueberzug die Samen); auf 1 Theil werden 48—60 Theile Wasser genommen (auch kann man den schleimigen Auszug im Wasserbad zur Trockne verdampfen, und den trockenen Schleim beim Dispensiren verwenden. Es mufs aber *vorsichtig* verfahren werden, damit der Schleim sich nicht verändere, brandig werde). Aus *Althaea* u. s. w. durch Auskochen mit Wasser; hier wird zugleich das in den Pflanzen enthaltene Stärkmehl in Schleim (Kleister) verwandelt. Durch Maceration der Wurzel mit kaltem Wasser erhält man den Schleim reiner.

## 2) *In kaltem Wasser unlösliches, nur aufschwellendes Gummi.*

### a) *Bassorin, Traganthstoff.*

Diese Gummiart ist von *Vauquelin* und *Bucholz* zuerst genauer untersucht worden. — Findet sich im Bassoragummi, Kutteragummi, dem Traganth (von Astragalus creticus etc.).

**§. 262.** Der Hauptbestandtheil des Bassora- und Traganthgummi's, so wie der *Salap.* Das Traganthgummi enthält deutlich unter dem Microscope erkennbare Amylon-Körnchen; der durch siedendes Wasser bereitete Schleim färbt sich beim Zusatz von Iodtinktur tief blau. Der mit kaltem Wasser bereitete Salapschleim wird wie der darin unlösliche Rückstand durch Iodtinktur blau gefärbt. — Eine dem gemeinen Gummi im äufsern Ansehen ähnliche, farblose Substanz, die aber nur halb durchsichtig ist; schwer pulverisirbar; geruch- und geschmacklos; auf der Zunge nur erweichend und eine körnig schlüpfrige Masse bildend, ohne zu zergehen. — In kaltem Wasser erweicht es, quillt sehr stark auf und kann das 50fache Gewicht aufnehmen, damit eine steife durchsichtige, schlüpfrige Gallerte bildend, ohne sich darin zu lösen, auch in kochendem Wasser löst sich reines Bassorin nicht vollständig; reine Alkalien bilden damit eine klare Auflösung, auch Kieselfeuchtigkeit löst die aufgequollene Masse.

Das reine Bassorin ist nicht officinell; macht aber die Hauptmasse des *Traganths* und *Salaps* aus. Diese werden als Pulver, Traganthschleim und Salapschleim angewendet; der Traganthsyrup ist eine Lösung von 16 Th. Zucker in 9 Th. dickem Traganthschleim. — Den Salapschleim bereitet man, indem 1 Th. Salap-Pulver mit 48 Th. Wasser unter beständigem Rühren gekocht oder erhitzt wird, bis ein dicker Schleim entstanden ist. In der Kälte schwillt Salap nur sehr langsam mit Wasser zu Schleim an. Der Salapschleim erstarrt, mit reiner Magnes'a vermengt, zu einer dichten festen Gallerte (*E. Brandes* im Archiv des Apothekervereins im nördl. Deutschland); auch mit Borax verdickt sich der Salapschleim.

*Cerasin.* Mit diesem Namen bezeichnet *Guerin* einen dem Bassorin ähnlichen Bestandtheil des aus Kirsch-, Pflaumen- und Mandelbäumen ausschwitzenden Gummi's. Wenn man diese Gummiarten mit 400 Th. Wasser von 20° digerirt, so löst sich ein dem Arabin ähnliches Gummi auf und es bleibt (bei dem Kirschgummi 35 p. c.) einer aufgequollenen Masse zurück, welche das Cerasin darstellt. Es unterscheidet sich von dem Bassorin durch etwas gröfsere Durchsichtigkeit und ist leichter in Pulver zu verwandeln; es schwillt im Wasser weniger auf und giebt damit eine mehr fadenziehende schlüpfrige Masse. Durch anhaltendes Sieden mit Wasser soll es in Arabin übergehen. (*Guerin-Varry.*) Der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil des Kirschgummi's giebt mit Zinnchlorür eine feste Gallerte, durch schwefelsaures Eisenoxid wird er nicht gefällt, durch Bleiessig erst nach 24 Stunden.

*Gummi, durch die sogenannte Schleimgährung erzeugt.* Zuckerhaltige Pflanzensäfte, der Saft von Runkelrüben, Möhren etc., erleiden in höherer Temperatur sich selbst überlassen eine eigenthümliche Zersetzungsweise (Gährung), in welcher der Zucker verschwindet. An seiner Stelle findet man in der Flüssigkeit gelöst *Milchsäure,* Mannit, und neben diesen eine Substanz, wodurch sie eine schleimige Beschaffenheit erhält.

Zur Trockne abgedampft und mit Alkohol von aller Milchsäure und Mannit befreit, bleibt eine dem Arabin ähnliche Substanz zurück, die sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löst. Nach der Analyse von *Kircher* besitzt dieser Körper die Zusammensetzung des Arabins.

Ein diesem ähnliches Gummi scheint bei der Verderbnifs des Zuckerrohrsaftes zu entstehen, es ist übrigens (nach *Vauquelin*) insofern verschieden von den beschriebenen Gummiarten, als es mit Salpetersäure keine Schleimsäure bildet. (Ueber das durch Veränderung des Amylons entstehende Gummi siehe Dextrin.)

Die *Phyteumacolla* und das *Pseudotoxin* von *Brandes* scheinen auch zum Theil hierher zu gehören. Diese Substanzen begleiten die meisten wässerigen Pflanzenextracte, sind sehr schwer von den übrigen Pflanzenstoffen zu trennen, so wie sie selbst äufserst schwer im reinen Zustande darzustellen sind (vielleicht noch nie dargestellt wurden [?]). Sie haben den Charakter von Gummi, nämlich leichte Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit in Weingeist (auch Gummi ist in wässerigem Weingeist nicht ganz unlöslich). Sind aber immer mehr oder weniger braungefärbt und *stickstoffhaltig.*

## *Pectin.*

Die Eigenschaft mit Zucker aufgekochter Säfte von Aepfeln, Johannisbeeren, Kirschen etc., bei einer gewissen Concentration zu einer Gallerte zu erstarren, veranlafste *Braconnot* zu einer näheren Untersuchung dieser Früchte, und es gelang ihm, die gelatinirende Substanz, der sie diese Eigenschaft verdanken, darzustellen; sie wurde von ihm mit dem Namen *Pectin* bezeichnet (von πηκτις coagulum). Wird der ausprefste Saft fleischiger Früchte zum Sieden erhitzt, filtrirt, sodann mit Alkohol vermischt, so gelatinirt der Saft entweder sogleich oder nach einigen Tagen zu einer farblosen Gallerte. Wird sie zum zweitenmal mit Wasser aufgenommen und wiederholt mit Alkohol gefällt und damit ausgewaschen, so erhält man ein reineres Pectin.

Das Pectin ist halbdurchscheinend, in dünnen Blättern getrocknet der Hausenblase ähnlich; in Wasser quillt es zu einer Gallerte auf, ohne sich vollständig zu lösen. Durch Kochen mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure und Schleimsäure, die nämlichen Produkte wie Gummi und Schleim.

Nach dem Verbrennen hinterläfst das Pectin unter allen Umständen eine gewisse Menge Asche, die aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk besteht.

Bei Berührung mit alkalischen Basen verwandelt sich das Pectin in Pectinsäure. Bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt sich Pectin nicht in Zucker. (*Fremy.*)

*Pectinsäure* (*Acidum pecticum, Acide pectique*). Diese Säure entdeckte *Braconnot* 1825. Sie ist sehr allgemein im Pflanzenreich verbreitet, in vielen Wurzeln, Kartoffeln, Möhren, Sellerie, Zwiebeln, Grindwurzeln, Gichtrosen, Rüben, Scorzoneren u. s. w.; in den Stengeln und Blättern krautartiger Gewächse, in den Rinden der Bäume. In den Obstarten, Aepfeln, Birnen, Pflaumen, Johannisbeeren, den Kürbisfrüchten u. a., ist die Pectinsäure nach *Braconnot* noch nicht gebildet vorhanden, sondern wird nach *demselben* erst durch Einwirkung von Alkalien in Pectinsäure verwandelt. — Man erhält die Pectinsäure, indem die Pflanzentheile mit schwach alkalischem Wasser ausgezogen und die Lösungen durch Säuren u. s. w. zerlegt werden. — Z. B. aus Möhren: Diese werden zerrieben, der Saft ausgeprefst, der Rückstand mit reinem destillirten (nicht kalkhaltigem) Wasser so lange gewaschen, bis es ungefärbt abläuft. Dann werden auf 50 Theile des geprefsten Rückstandes 300 Theile Wasser und 1 Theil Aetzkali (*Vauquelin* nimmt doppelt kohlensaures Kali) genommen und $1/4$ Stunde gekocht, heifs kolirt und geprefst. Die Flüssigkeit gesteht

beim Erkalten zu einer Gallerte. Man schlägt die Pectinsäure mit einer Säure (Salzsäure) nieder, oder besser, man versetzt das pectinsaure Kali mit einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium, so lange ein Niederschlag entsteht; wäscht die erhaltene Gallerte mit kaltem Wasser, erhitzt sie dann mit etwas Wasser und setzt Salzsäure zu, um den Kalk und Stärkmehl aufzulösen, wäscht den Rückstand aufs Neue mit kaltem Wasser und trocknet ihn in gelinder Wärme. — *Vauquelin* schlägt mit Chlorbarium nieder, zerlegt den gewaschenen Niederschlag mit überschüssiger Schwefelsäure, versetzt die Flüssigkeit mit Aetzkali und zerlegt das pectinsaure Kali mit Salzsäure u. s. w. — Die *Eigenschaften* dieser Säure sind: Sie erscheint trocken in durchsichtigen Lamellen; in kaltem Wasser ist sie kaum löslich, schwillt auch wenig darin auf, in heifsem ist sie etwas löslicher. Beim Niederschlagen aus ihrer Verbindung mit Alkalien erscheint sie als eine farblose durchsichtige Gallerte, die säuerlich schmeckt und Lackmus röthet, auch jetzt in heifsem Wasser löslicher ist. Säuren, die meisten Salze, Alkohol, Zucker u. s. w. schlagen sie als Gallerte nieder. Eine Auflösung von Pectinsäure in schwacher Kalilauge verliert bei anhaltendem Sieden ihre Fähigkeit, durch Säuren gallertartig gefällt zu werden (*Fremy*); es entsteht in diesem Fall eine neue Säure, welche *Fremy* entdeckt und *Metapectinsäure* genannt hat. — Ueberschüssige ätzende Alkalien verwandeln die Pectinsäure in der Hitze in Kleesäure. (*Vauquelin.*) Mit Basen bildet sie die *pectinsauren Salze.* In reinen wässerigen Alkalien ist sie in der Wärme leicht löslich. Die Lösungen schmecken fade, nicht alkalisch, sind neutral; sie zerlegt selbst kohlensaure Alkalien und scheidet die Kohlensäure aus, Alkohol macht diese Lösung gallertartig gerinnen, auch ein Ueberschufs von Kali oder Natron macht die Lösung gerinnen, daher ein solcher bei ihrer Bereitung zu vermeiden ist. Ammoniak macht die Lösung nicht gerinnen. Die pectinsauren reinen Alkalien trocknen beim Verdampfen zu einer gummiähnlichen Masse aus, die in reinem Wasser unverändert löslich ist. Mit erdig alkalischen, erdigen und schweren Metallsalzen bilden sie unlösliche gallertartige Niederschläge. Die Pectinsäure hat überhaupt grofse Affinität zu den schweren Metallsalzen, vorzüglich zu Kupferoxid und Bleioxid. — *Braconnot* schlägt diese Säure vor zur Bereitung verschiedener Arten Pflanzen-Gelé; denn schon ein sehr geringer Theil ist hinreichend, Zuckersäfte u. s. w. zu gelatinisiren. Man nimmt sie zu diesem Zweck in Gallertform, wie sie beim Bereiten erhalten wird, mischt z. B. 1 Theil mit 3 Theilen reinem oder einem aromatischen Wasser, setzt wenig Kali- oder Natron-Lösung zu, bis alles flüssig ist, löst in der Flüssigkeit 3 Theile Zucker, etwas Citronenzucker u. s. w., färbt sie nach Belieben, und setzt ein wenig Salz- oder Schwefel-Säure zu, worauf das Gemische beim Erkalten zu Gelée gesteht. Auf diese Art können allerlei aromatische Gelée's bereitet werden. Diese Gallerte hat aber wenig Zusammenhang und zerfällt nach dem Gestehen in einzelne Stücke, daher sie keinen Eingang fand. — Auch gegen Vergiftung mit Blei- oder Kupferoxid-Salzen ist sie ein Gegenmittel, weil sie mit diesen Metalloxiden unlösliche Verbindungen bildet.

*Metapectinsäure;* entdeckt von *Fremy.* Wenn eine sehr verdünnte Auflösung von Pectinsäure, welche einen schwachen Ueberschufs von kaustischem Kali enthält, so lange im Sieden erhalten wird, bis sie durch Säuren nicht mehr gallertartig gefällt wird, und man neutralisirt sie nun mit Essigsäure und vermischt sie mit essigsaurem Bleioxid, so erhält man einen weifsen Niederschlag von metapectinsaurem Bleioxid, aus dem man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffsäure die Metapectinsäure erhält. Diese Säure entsteht ebenfalls durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Auflösung. Mit kohlensaurem Baryt neutralisirt bleibt in dieser Flüssigkeit metapectinsaurer Baryt gelöst, aus dem man die Metapectinsäure durch Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure darstellen kann. (*Fremy.*)

Die Metapectinsäure löst sich in Wasser und ist im trocknen Zustande

zerfliefslich an der Luft, sie schmeckt entschieden sauer und bildet mit allen alkalischen Basen lösliche Salze, die nicht kristallisiren.

---

Ueber die Entstehung des Pectins hat *Fremy* einige interessante Versuche angestellt. Unreife, mit Wasser zerriebene Johannisbeeren gaben nach vollkommnem Auswaschen mit reinem Wasser, an siedendes Wasser keinen löslichen Bestandtheil ab. Wurde die Flüssigkeit nun mit etwas Weinsäure, Aepfelsäure oder Schwefelsäure angesäuert, so nahm die Flüssigkeit nach fortgesetztem Sieden eine sehr schleimige Beschaffenheit an und es hatte sich eine beträchtliche Menge Pectin gebildet.

Die Substanz der Zellen dieser Früchte scheint demnach eine Materie zu enthalten, die zu dem Pectin in einer ähnlichen Beziehung steht, wie in den Kartoffeln die stärkmehlartige Faser zu dem Amylon.

Bei allen Versuchen über Pectin und Pectinsäure ist übrigens aufser Acht gelassen worden, dafs der ausgewaschene Brei von sauren Aepfeln und namentlich von Möhren (*Daucus carota*) beträchtliche Mengen Amylon enthält, welche in die Zusammensetzung des Pectins mit übergehen.

Ueber die Zusammensetzung des Pectins siehe Anhang.

## *Ueber die Zusammensetzung des Arabins, Schleims, Bassorins und Pectins.*

*Arabin.* Nach den Untersuchungen von *Gay-Lussac & Thenard*, *Göbel* und *Berzelius* ist die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Arabins genau der Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$ entsprechend. Diese Formel ist die nämliche, wie die des Rohrzuckers. Nach *Guerin* und *Mulder* verliert das Senegal- und arabische Gummi bei 130° noch ein Atom Wasser, so dafs seine Zusammensetzung bei dieser Temperatur durch die Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$ ausgedrückt werden mufs. Ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt es (nach *Mulder*) in dem Bleioxid-Niederschlag. Die Bleioxid-Verbindung, bei 180° getrocknet, ist nach *Peligot* nach der Formel $C_{12} H_{18} O_9 + 2PbO$ zusammengesetzt; allein nach der Untersuchung von *Mulder* enthält dieselbe in diesem Zustande ein durch die Hitze verändertes Gummi.

*Schleim.* Der aus *Lichen Carragheen*, *Leinsamen*, *Quittenkernen*, *Althäwurzeln*, *Symphytum* und *Salep* darstellbare Schleim giebt mit Bleiessig Niederschläge, deren Zusammensetzung von *Mulder* untersucht worden ist. Die mit Bleioxid verbundene organische Substanz enthält in 100 Theilen (nach dem früheren Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet)

| | Schleim aus | | | |
|---|---|---|---|---|
| | a) *Lichen Carragheen.* | b) *Quitten.* | c) *Leinsamen.* | d) *Althäwurzeln.* |
| Kohlenstoff | 45,17 | 45,43 | 45,93 | 46,00 |
| Wasserstoff | 4,88 | 5,12 | 5,23 | 4,96 |
| Sauerstoff | 49,95 | 49,45 | 48,84 | 49,04 |

Die Bleioxidverbindung von b) enthielt 57,83, von c) 59,77, von d) 75,4, von Symphytum 63,02 und von Salepschleim 55,51 Bleioxid.

*Traganthschleim.* Das Vorhandenseyn von Arabin in dem Traganth wird von *Mulder* durch die Analyse der Bleioxidverbindungen widerlegt. Der durch vier auf einander folgende wässerige Aufgüsse erhaltene Schleim lieferte mit Bleiessig vier Bleioxidverbindungen, welche einerlei organische Substanz enthielten:

| | Analyse I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 45,14 | 45,10 | 44,80 | 44,78 |
| Wasserstoff | 5,35 | 5,10 | 5,30 | 5,21 |
| Sauerstoff | 49,51 | 49,80 | 49,90 | 50,01 |

Die angeführten Analysen beweisen, dafs die mit Schleim und Bassorin bezeichneten Materien ein gröfseres Verhältnifs von Sauerstoff ent-

halten, als wie nöthig wäre, um mit dem darin enthaltenen Wasserstoff Wasser zu bilden.

*Pectin* und *Pectinsäure*. Nach den Untersuchungen von *Regnault* giebt die aus weifsen Rüben dargestellte Pectinsäure, wenn sie als Ammoniaksalz mit Silbersalzen vermischt wird, Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Eine dieser Verbindungen, welche 40,388 bis 41,017 p. c. Silberoxid enthielt, führt für die darin enthaltene Säure zu folgender Formel.

*Formel der Pectinsäure nach Regnault im Silbersalz.*

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | — 45,77 | — | 44,012 — 43,655 |
| $H_{14}$ | — 4,36 | — | 4,695 — 4,626 |
| $O_{10}$ | — 49,87 | — | 51,293 — 51,719 |

Die bei 140° getrocknete Pectinsäure gab: (*Regnault*)

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | — 43,32 | — | 43,21 |
| $H_{16}$ | — 4,72 | — | 4,71 |
| $O_{11}$ | — 51,96 | — | 52,08 |

Die Pectinsäure aus Möhren wurde von *Mulder* untersucht, sie besitzt nach demselben in freiem Zustande die nämliche Zusammensetzung wie in ihren Salzen. Die von ihm erhaltenen Resultate der Analyse führen zu folgender Formel:

| | berechnet | | freie Säure | | Säure im Bleisalz | | im Kupfersalz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | — 45,47 | — | 45,473 | — | 45,808 | — | 45,345 |
| $H_{16}$ | — 4,95 | — | 5,270 | — | 5,150 | — | 5,214 |
| $O_{10}$ | — 49,58 | — | 49,257 | — | 49,142 | — | 49,441 |

Der zerriebene Brei von Möhren enthält Amylon in den unzerrissenen Zellen eingeschlossen, welches bei der Behandlung mit Kalilauge aufgelöst wird und in alle Verbindungen der Pectinsäure mit übergeht. Hieraus erklärt sich vielleicht der gröfsere Gehalt an Wasserstoff. Dasselbe gilt für die Pectinsäure aus Aepfeln. Saure Aepfel lieferten *Mulder* eine Pectinsäure, welche 9,33 p. c. Asche (Kalk) enthielt. Die aus süfsen Aepfeln hinterliefs nach dem Einäschern 5,91 Kalk, die Säure aus weifsen Rüben 8,32 Kalk, aus Möhren 4,17 Asche.

Die neueste Untersuchung von *Fremy* hat die Ungewifsheit, in der wir uns über die wahre Anzahl der Atome in dem Pectin und der Pectinsäure befinden, nicht gehoben.

Eine Auflösung von Pectin lieferte mit essigsaurem Bleioxid Niederschläge von ungleichem Gehalt an Bleioxid. Eine dieser Verbindungen (mit 49,5 p. c. Bleioxid) war nach der Formel $C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 3PbO$ zusammengesetzt, eine andere Bleiverbindung enthielt 15,6 bis 16,5 p. c. und eine dritte 22,8 p. c. Bleioxid.

Die wässerige Auflösung des Pectins bringt nach *Fremy* anfänglich in Bleioxidsalzen keinen Niederschlag hervor, wird sie aber sich selbst eine Zeitlang überlassen, so erhält man damit in essigsaurem Bleioxid einen weifsen Niederschlag, dessen Gehalt an Bleioxid zunimmt, wenn die Pectinauflösung längere Zeit vor der Fällung im Sieden erhalten wird.

Das von *Fremy* analysirte Silbersalz der Pectinsäure (mit 36,5 p. c. Silberoxid) ist nach der Formel $C_{14}\ H_{20}\ O_{13} + AgO$ zusammengesetzt. Ein Bleisalz derselben Säure (mit 30,5 p. c. Bleioxid) nach der Formel $C_{18}\ H_{26}\ O_{16} + PbO$, ein zweites (mit 41,9 p. c. Bleioxid) nach der Formel $C_{11}\ H_{14}\ O_{10} + PbO$.

Die empirische Formel der mit den Metalloxiden in diesen verschiedenen Verbindungen enthaltenen organischen Substanz ist nach *Fremy* $C_{12}\ H_{17}\ O_{11}$, was von dem Resultate *Regnault's* nur in einem Atom Wasser-

stoff differirt; die empirische Formel der Metapectinsäure ist (nach *Fremy*) die nämliche, wie die der Pectinsäure. Ein Bleisalz dieser Säure fand er nach der Formel $C_{18} H_{26} O_{16} + 2PbO$, ein zweites nach der Formel $C_{10} H_{18} O_{11} + 2PbO$ zusammengesetzt. In einer Anmerkung zu seinen Analysen bemerkt *Fremy*, dafs er in mehreren Bleioxidverbindungen des Pectins und der Metapectinsäure weniger Wasserstoff (nämlich nur 4,4 p. c. anstatt 5,1 bis 5,2 p. c.) erhalten habe, übereinstimmend also mit *Regnault's* Analysen.

*Fremy* bediente sich zu seinen Analysen Pectin, was aus Aepfelsaft dargestellt war. Es ist nicht bemerkt, ob derselbe filtrirt worden war oder nicht, im gewöhnlichen Zustande enthält derselbe aufgeschlämmtes Amylon, ähnlich wie der Saft von Möhren.

Der Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung wegen glaubt sich *Mulder* nach seinen Analysen zu dem Schlusse berechtigt, dafs die verschiedenen Arten Schleime identisch seyen mit Pectin oder Pectinsäure; er betrachtet sie als Verbindungen von Pectin oder Pectinsäure mit ungleichen Mengen alkalischer Basen, von welchen letzteren die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften abzuleiten seyen; allein weder Salapschleim noch Traganthschleim lassen sich in Pectinsäure überführen.

Die Untersuchungen über die verschiedenen Schleime müssen jedenfalls wieder aufgenommen werden, da man bis jetzt bei allen eine nie fehlende Einmischung einer stickstoffhaltigen Substanz übersehen hat. Leinsamenschleim, Salapschleim und Traganthschleim entwickeln beim Erwärmen mit Kalilauge eine bemerkbare Quantität Ammoniak.

## *Glycyrrhizin.*

*Synonyme: Süfsholzzucker, Glycion, süfser Extractivstoff.*

Von *Döbereiner* und *Berzelius* zuerst dargestellt. Findet sich in der Süfsholzwurzel (*Glycyrrhiza glabra* und *echinata*). Zusammensetzung ist unbekannt.

§. 263. Nach *Döbereiner* erhält man das Glycyrrhizin, indem der kalte Auszug der Süfsholzwurzel so lange mit Zinnchlorür versetzt wird, als ein Niederschlag entsteht. Das gelbe Präcipitat wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit kochend heifsem Weingeist von 0,85 spec. Gew. behandelt, heifs filtrirt und der Weingeist abdestillirt. *Berzelius* fällt den concentrirten Auszug der Wurzel mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag erst mit saurem, dann reinem Wasser aus, löst ihn in Weingeist, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, filtrirt und verdampft zur Trockne. *Robiquet* bedient sich zur Fällung der Essigsäure, und wäscht das gallertartige essigsaure Glycyrrhizin mit kaltem Wasser.

Das *Glycyrrhizin* ist eine hellbraune, glänzende, spröde Masse, schmeckt anhaltend süfs und etwas kratzend. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, es quillt damit gallertartig auf, in heifsem Wasser ist es leicht löslich und bildet beim Erkalten wieder eine Gallerte; es ist der geistigen Gährung unfähig. Durch Säuren und Metallsalze wird es käsig gefällt, mit Salpetersäure giebt es Kohlenstickstoffsäure. Gallustinktur fällt die wässerige Lösung nicht. In Alkohol ist es leicht, in Aether nicht löslich. Das Glycyrrhizin macht

den Hauptbestandtheil des Süfsholzsaftes (*succus Liquiritiae*) aus.

*Abrus pecatorius*, eine westindische Pflanze, giebt einen ähnlichen Stoff wie Glycyrrhizin, der sich ebenso gegen Reagentien verhält, aber einen ziemlich bittern, reizenden süfsen Geschmack hat.

Der *Süfsstoff des Engelsüfs* (*Polypodium vulgare*) scheint hierher zu gehören, nach *Desfosses* enthält er Sarcocollin.

*Sarcocollin, Fischleimsüfs.* Formel: $C_{22}H_{38}O_{10}$ (*Pelletier*), $C_{40}H_{64}O_{14}$ (*Johnston*). Von *Thomson* entdeckt. Schwitzt aus einem Strauch in Persien und Arabien, *Penaea mucronata*, aus und kommt in kleinen Körnern zu uns, die Sarcacolla heifsen. *Darstellung:* Die Sarcacolla wird zur Entfernung des Harzes mit Aether ausgezogen, und absoluter Alkohol nimmt das Sarcocollin auf, aus dem es durch Verdampfen abgeschieden wird (*Thomson.*) Es ist eine bräunlichweifse gummiähnliche Masse, süfslich bitter. Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Salpetersäure verwandelt es in Kleesäure. Gallustinktur giebt einen reichlichen gelblichen Niederschlag, nicht aber Gallusinfusion oder Gallussäure. Wird gefällt durch mit Essigsäure versetzte Bleizuckerlösung, aber nicht von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxid, auch nicht von Aetzsublimat, Silber-, Zink- oder Kupferlösung. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und färbt es dunkel. (*Thomson.*)

*Johnston* hat in neuester Zeit die Sarcocolla untersucht, und den Rückstand nach dem Verdampfen des Alkohols nur bei 60° getrocknet, mit 3 Atomen Wasser in Verbindung gefunden; ferner, dafs er durch Basen in mehrere nicht untersuchte organische Verbindungen zerlegt wird. Die alkoholische Lösung derselben giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxid ein Salz, dessen Säure = $C_{40}H_{60}O_{16}$; mit Ammoniak entsteht noch ein anderes Salz, das nicht näher untersucht ist. Ferner hat er den in Wasser löslichen Bestandtheil der rohen Sarcocolla untersucht und mehrere Salze bekommen, die noch nicht näher untersucht sind.

## *Pflanzenfaser, Holzfaser.*

**§. 264.** Das feste Gerippe der Pflanzen, von allen durch heifses Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten alkalischen Laugen und Säuren ausziehbaren Theilen befreit, bezeichnet man mit *Pflanzenfaser*, bei den Holzpflanzen mit *Holzfaser*, (*Lignin*). Sie stellt eine feste, farblose, undurchsichtige, geschmack- und geruchlose, in den genannten Lösungsmitteln unlösliche Substanz dar, welche vollkommen trocken die Elektricität nicht leitet, im Durchschnitt von 1,5 spec. Gewicht. In ihren weiteren physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich die Pflanzenfaser je nach ihrem Vorkommen in den Pflanzentheilen; sie ist entweder sehr hart und dicht (*wie die Samenschalen von Nüssen, Steinobst etc.*) oder fasrig zähe und äufserst biegsam (*Hanf, Flachs, Baumwolle*).

Nach den Analysen von *Prout* wird die Zusammensetzung der reinen Holzfaser von Weidenholz und Buxbaumholz, bei 150—177° getrocknet, sehr nahe durch die Formel $C_{12}H_{16}O_{9}$ ausgedrückt. Die des Eichenholzes nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol, nach *Gay-Lussac* und *Thenard* durch die Formel $C_{36}H_{44}O_{22}$. Die Zusammensetzung der Holzfaser des Buchenholzes (*Fagus sylvatica*) steht nach *Gay-L. & Th.* in der Mitte zwischen beiden Formeln. Nach allen Analysen enthält die Holzfaser Kohlenstoff und die Elemente des Wassers.

*Herzig* machte die Beobachtung, dafs die meisten Holzpflanzen in ihren Poren *Stärkmehl* in rundlichen grauen Körnchen enthalten, was sich aus feinen Sägespänen durch Auswaschen auf einem feinen Siebe mit Wasser erhalten läfst. (Aus dem Fichtensplint ist von *Berzelius* schon früher Stärkmehl dargestellt worden, was aus der wässerigen Abkochung durch Säuren in gallertartigen Klumpen von grauer Farbe gefällt wird.)

Nach den neuesten Untersuchungen von *Payen* und *Schleiden* besteht das Holz aus zwei in ihrer Zusammensetzung abweichenden Bestandtheilen. Aus dem einen besteht die eigentliche Pflanzen- (Holz-) Zelle, der andere füllt die Zelle aus oder bildet Ablagerungen auf den Zellenwänden von ungleicher Dicke. Die eigentliche Zellensubstanz nennt *Payen Cellulose*, die Ausfüllungen *Lignin*. Bringt man Sägespäne von Buchenholz in Berührung mit starker Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, so zeigen die beiden Holzbestandtheile ein ungleiches Verhalten. In Salpetersäure löst sich nach *Payen* die Zellensubstanz nicht auf, wohl aber das Lignin. In conc. Schwefelsäure wird die Zellensubstanz leicht und ohne Schwärzung aufgenommen, wobei es in Dextrin übergeht. Nach *Payen* enthält die Zellensubstanz die nämlichen Verhältnisse von Elementen wie das Stärkmehl, während das Lignin (die Ausfüllungen in und die Ablagerungen auf den Zellen) nach der Formel $C_{35}\ H_{48}\ O_{20}$ zusammengesetzt ist.

*Schleiden* beobachtete (1838), dafs die weiche gallertartige, dem Pflanzenschleim ähnliche Wandung neugebildeter Pflanzenzellen allmählig erhärtet und ihr Vermögen, schleimartig im Wasser aufzuquellen, verliert. Nach der völligen Ausbildung der Zelle verdickt sich ihre Wandung durch secundäre Ablagerungen. Die gebildeten Zellen mit ihren Ablagerungen unterscheiden sich in Bastzellen, Gefäfsen, Holz, bei denen die Längendimensionen vorherrschen, und in Parenchym, bei dem keine Dimension vorherrscht.

Mit Iodtinktur in Berührung wird die primäre Zellenwand nicht gefärbt, die Ablagerungen färben sich hingegen gelb, was auf eine Ungleichheit deutet. Mit Kalilauge eine Zeitlang im Sieden erhalten oder mit Schwefelsäure befeuchtet geht die Ablagerung in eine Substanz über, die, wie Stärkmehl, durch Iod eine indigblaue Farbe erhält.

Baumwolle, Leinwand, Papier mit Schwefelsäure (3 Schwefelsäure, 1 Wasser) befeuchtet, verwandeln sich in eine zähe klebrige, wenig gefärbte Masse, welche nach 24 Stunden sich gröfstentheils im Wasser löst. (Siehe Seite 1267 über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser.) Die Auflösung in kaltem Wasser enthält einen Körper, der sich dem Dextrin gleich verhält, insofern er, in der sauren Flüssigkeit eine Zeitlang erwärmt, in Traubenzucker übergeht. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die genannten Substanzen entsteht noch ein leicht veränderliches Produkt, welches Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure in chemischer Verbindung mit einer organischen Substanz enthält und an Kalk oder Baryt gebunden in der Flüssigkeit, die man damit neutralisirt hat, zurückbleibt. (*Braconnot.*)

Erhitzt man Leinwand oder Papier mit schwefelsäurehaltigem Wasser in dem papinischen Digeste, so wird ein kleiner Theil löslich und in Traubenzucker verwandelt; *L. Gmelin.* (Man vergleiche übrigens über die Verwandlung der Holzfaser in Amylon Seite 1255.)

Mit Salpetersäure und mäfsig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, zertheilt sich Leinwand in einen zarten stärkmehlähnlichen Brei, welcher in Wasser nicht merklich löslich und nach der Formel $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$ zusammengesetzt ist (*Payen, Hofmann, Braconnot*). Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Holz verkohlt, unter Bildung von schwefliger Säure, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser.

Aehnlich wie mit Iod verbindet sich die Holzfaser mit Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupferoxid, essigsaurem Eisenoxid unter partieller Zersetzung dieser Metallsalze, sowie mit Thonerdehydrat, Eisenoxid und vielen Farbstoffen.

In trockner Luft erhält sich das Holz Jahrhunderte lang ohne Veränderung, ebenso unter Wasser bei Abschlufs der Luft. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit geht es hingegen in Fäulnifs und Verwesung über, es verliert nach und nach allen Zusammenhang und verwandelt sich in eine braune oder weifse, in feuchtem Zustand phosphorescirende zerreibliche Materie. $\frac{1}{2}$ Unze Eichenholzspäne mit Wasser befeuchtet verwandeln in 5 Wochen 10 Kubikzoll Sauerstoffgas in ebensoviel kohlensaures Gas, ohne Aenderung des Volums der Luft; nach dem Trocknen nimmt ihr Gewicht um 15 Gran ab, sie überziehen sich mit einer braunen Rinde, welche nach dem Verkohlen $20\frac{1}{2}$ p. c. Kohle hinterläfst, während das Holz für sich nur 17,5 p. c. gab. Befeuchtete Holzspäne geben an Wasser, beim Auskochen, eine lösliche organische Materie ab, die sich bei neuem Aussetzen an die Luft ohne Aufhören wieder erzeugt. Beim Abschlufs der Luft entwickeln feuchte Holzspäne kohlensaures Gas und zerfallen in eine weifsliche zerreibliche Substanz, die beim Verkohlen nur 16 p. c. Kohle hinterläfst. (*Saussure.*) Feuchte Leinwand, in Haufen zusammenliegend, erhitzt sich unter Gasentwickelung, sie verwandelt sich in eine weiche, leicht zertheilbare, weifse Masse (Papiermasse).

Das mit Wasser von allen löslichen Theilen befreite Holz erleidet den Procefs der Fäulnifs, Verwesung oder Vermoderung weit langsamer als das frische Holz; Berührung mit Alkalien erhöht seine Verwesungsfähigkeit. Das frische Holz enthält im Safte stickstoffhaltige Substanzen, welche leicht in Fäulnifs übergehen und ihren Zustand der Zersetzung auf die Holzfaser übertragen; es enthält Kali, Natron und Kalk in Verbindung mit organischen Säuren, welche durch Verwesung zerstört werden; durch den Contact der gebildeten kohlensauren Alkalien mit der Holzfaser nimmt ihr Vermögen, Sauerstoff anzuziehen, zu. Das mit Wasser völlig ausgelaugte, oder mit den oben erwähnten Metallsalzen getränkte Holz verändert sich weit langsamer oder verliert seine Fähigkeit zu faulen völlig.

## *Holzschwefelsäure (Acidum vegeto-sulphuricum).*

Von *Braconnot* entdeckt. — Sägespäne, oder Leinenlumpen werden mit Schwefelsäure befeuchtet, in einem Porcellanmörser zu einem gleichförmigen Brei zerrieben, nach Zusatz von Wasser die freie Säure dann mit kohlensaurem Bleioxid oder Baryterde gesättigt, die Flüssigkeit filtrirt und das Blei mit Schwefelwasserstoff oder die Baryterde durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure entfernt. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit Alkohol behandelt. Der Alkohol scheidet gebildetes Dextrin ab und löst Zucker und die freie Säure. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird der zurückbleibende Syrup mit Aether geschüttelt, dieser löst die Säure und läfst den Zucker ungelöst zurück. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt die Holzschwefelsäure zurück.

Die Holzschwefelsäure ist ungefärbt, scharf sauer, fast ätzend, nicht kristallisirbar, zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Bei einer $+ 20°$ übersteigenden Temperatur färbt sie sich braun, bei $+ 100°$ zersetzt sie sich, schwärzt sich und setzt beim Verdünnen eine kohlige Substanz ab; die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure und fällt Barytsalze. Ueber $+ 100°$ entwickelt sich schweflige Säure. Sie giebt mit allen Basen leicht lösliche Salze; sie fällt weder Chlorbarium noch Bleiessig; das Baryt- und Bleisalz ist leicht löslich, sie sind nicht kristallisirbar und trocknen zu einer gummiartigen Materie ein. Die meisten Salze sind zerfliefslich und in Alkohol unlöslich. Die Salze mit alkalischer Basis geben bei gelindem Erhitzen in Destillationsgefäfsen schweflige Säure und lassen ein mit Kohle gemengtes neutrales schwefelsaures Salz zurück.

Mit der Substanz der Holzfaser (*Cellulose*) scheint das Mark gewisser Pflanzen, namentlich das Hollundermark, Sonnenblumenmark, in einer bestimmten Beziehung zu stehen, die Substanz der Rinden hingegen wesent-

lich abzuweichen. Das mit Wasser und Alkohol ausgezogene Mark der Sonnenblume und des Hollunders bezeichnet *John* mit *Medullin;* es ist in Wasser, Alkohol, wässerigen Alkalien, Aether und Oelen nicht löslich; durch concentrirte Schwefelsäure wird es verkohlt, durch die Einwirkung der Salpetersäure erhält man damit die Produkte der Oxidation der Holzfaser, namentlich Oxalsäure, keine Korksäure. Bei der trocknen Destillation des Hollundermarks erhielt *Link* stickstofffreie Produkte, bei der des Sonnenblumenmarks bekam *John* Ammoniak.

Der Hauptbestandtheil des Korks (der äufseren Rinde von *Quercus suber*) und wahrscheinlich vieler andern Rinden, das *Suberin*, ist vorzüglich von *Chevreul* untersucht worden. Der rohe Kork verliert durch Auskochen mit Wasser und Alkohol 0,3 von seinem Gewicht und hinterläfst 0,7 Suberin von röthlichgrauer Farbe, ohne Aenderung der Form und physikalischen Beschaffenheit. Bei der trocknen Destillation liefert das Suberin im Rückstand 0,25 p. c. Kohle und giebt ein sehr saures Wasser, gefärbte brenzliche Oele und eine eigenthümliche kristallisirende, schmelzbare, fettähnliche, in der Hitze flüchtige, in Alkohol und Kali wenig lösliche Materie. Durch Behandlung mit Salpetersäure 1 p. c. einer weifsen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Materie, 10 p. c. eines harzähnlichen Körpers, 22,4 Korksäure, 7,6 kristallisirte Oxalsäure, ferner im Rückstand Ammoniak und eine gelbe bittere Substanz. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt den Kork und liefert damit kein Gummi. (*Vogel.*)

Der Hauptbestandtheil der Tannen- und Fichtenrinde, sowie der Rinde anderer Bäume, ist, bis auf die Eichen-, Zimmt- und Chinarinde, bis jetzt einer näheren Untersuchung nicht unterworfen worden. Tannenrinde giebt an heifsen Aether eine wachsartige kristallisirbare Substanz und an kochenden Alkohol eine grofse Menge einer dem Catechu ähnlichen Substanz ab, die aus der concentrirten Lösung beim Erkalten sich gallertartig absetzt, sie löst sich in siedendem Wasser und geht mit Metalloxiden, namentlich mit Bleioxid, Verbindungen ein. (*Genth.*)

Der feste Bestandtheil der Schwämme (das Fungin) ist ziemlich reich an Stickstoff, er wird unter den stickstoffhaltigen neutralen Bestandtheilen der Pflanzen abgehandelt werden.

## *Zersetzungsprodukte der Pflanzen in dem Verwesungs- und Fäulnifsprocefs.*

Durch den Einflufs der Atmosphäre und der Feuchtigkeit erleiden die Pflanzen und Pflanzentheile eine Veränderung in ihrer Form und Beschaffenheit, sie verlieren ihren Zusammenhang und verwandeln sich in braune oder weifse zerreibliche Materien, welche in gröfserem oder geringerem Grade die Fähigkeit behalten, in feuchtem Zustande in Berührung mit Luft den Sauerstoff dieser Luft in ein ihm gleiches Volumen Kohlensäure zu verwandeln. Das braune faule Holz in dem Innern von alten Eichen oder Ulmen bietet eine dieser Substanzen in ihrem reinsten Zustande dar.

Die organischen Bestandtheile der Garten- und Ackererde sind durch Fäulnifs der Ueberreste von Vegetabilien entstanden, die sich früher auf diesem Boden entwickelt hatten. Die Erde, welche reich an diesen Ueberresten ist, bezeichnet man gewöhnlich mit *Dammerde;* sie verdankt diesen Ueberresten die Fähigkeit, ähnlich wie das faule Holz, den Sauerstoff der umgebenden Luft, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, in Kohlensäure zu verwandeln.

Die Torf- und Braunkohlenlager enthalten die Ueberreste früherer Vegetationen, von denen sich a priori voraussetzen läfst, dafs sie ähnliche Veränderungen erlitten haben müssen, wiewohl sie der Luft nicht in demselben Grade zugänglich waren, wie diejenigen, welche die Oberfläche der Erde bedecken.

Zuletzt hat man in manchen Quellwassern organische Bestandtheile aufgefunden, deren Ursprung sich ebenfalls nur auf Fäulnifsprocesse von Pflanzenstoffen zurückführen läfst.

Die Zusammensetzung des braunen faulen Holzes ist wahrscheinlich je nach dem Zustande der Zersetzung, in dem es sich befindet, nach der Zeit, in welcher es dem Zersetzungsprocefs ausgesetzt war, und der Menge von Feuchtigkeit, die dabei mitgewirkt hat, verschieden; dasselbe mufs von den verschiedenen Arten Braunkohlen vorausgesetzt werden, die in ihrer Zusammensetzung schon der Lage nach von einander abweichen. Aus den oberen Lagen genommen, führt ihre Analyse auf andere quantitative Verhältnisse, wie die unteren Lagen, welche dem Einflufs der Luft minder ausgesetzt sind.

In den Braunkohlenlagern, sowie in Torflagern, gehen fortwährend Veränderungen vor sich, in deren Folge Kohlensäure in Gasform frei wird, welche die Luft in den Gruben unathembar macht; in der Nähe dieser Lager finden sich häufig Quellen von kohlensaurem Gas, oder an kohlensäure sehr reiche Mineralquellen, deren Kohlensäure höchst wahrscheinlich von den Braunkohlen- und Torflagern geliefert wird. Die Kohlensäure dieser Gas- oder Mineralquellen ist stets frei von Stickgas, in den Gruben ist sie zuweilen begleitet von brennbarem Gas; sie entsteht offenbar in Folge von Veränderungen, an denen der Sauerstoff der Luft keinen Antheil nimmt. Wäre in der That diese Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet, so müfste sie begleitet seyn von dem Stickgas der atmosphärischen Luft. (Die Kohlensäurequellen in vulkanischen Gegenden haben wahrscheinlich einen andern Ursprung.)

Nach den Untersuchungen von *Will* und *Meyer* gab $\alpha$) vermodertes Eichenholz aus dem Innern eines hohlen Eichenstammes von dunkelbrauner Farbe, $\beta$) von lichtbrauner Farbe und einem andern Eichbaum

| | $\alpha$ | | $\beta$ |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 56,212 | — | 53,36 |
| Wasser | 43,789 | — | 46,44 |

Ferner zeigte sich zusammengesetzt a) weifses faules Holz aus einem Eichstamm, b) harzfreie Braunkohle von Laubach mit deutlicher Holzstructur, c) Braunkohle von Ringkuhl, obere Schicht, d) von derselben Kohle mittlere Schicht, in 100 Theilen:

| | a | | b | | c | | d |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 47,11—48,14 | — | 57,28 | — | 63,83—62,60 | — | 65,40—64,01 |
| Wasserstoff | 3,31— 6,06 | — | 6,03 | — | 4,80— 5,02 | — | 4,75— 4,76 |
| Sauerstoff | 45,31—44,43 | — | 36,10 | — | 25,44—26,52 | | |
| Asche | 1,27— 1,37 | — | 0,59 | — | 5,86— 5,86 | | |

Vergleicht man diese Verhältnisse mit der Zusammensetzung des gesunden, von allen in Wasser und Weingeist löslichen Bestandtheilen befreiten Eichenholzes und sucht eine gemeinschaftliche Formel auf, durch welche die vor sich gegangenen Veränderungen ausdrückbar sind, so ergiebt sich für das gesunde Eichenholz (A) nach der Analyse von *Thenard* und *Gay-Lussac* die Formel:

A $C_{36}\ H_{44}\ O_{22}$
für $\alpha$ $C_{35}\ H_{40}\ O_{20}$
„ $\beta$ $C_{34}\ H_{36}\ O_{18}$
„ a $C_{33}\ H_{54}\ O_{24}$
„ b $C_{33}\ H_{42}\ O_{16}$
„ c $C_{32}\ H_{50}\ O_{9}$

Man kann sich $\alpha$) entstanden denken aus A durch Hinzutreten von 2 At. Sauerstoff aus der Luft und durch Abscheidung von 2 At. Wasser und 1 At. Kohlensäure.

Ebenso $\beta$) durch Hinzutreten von 4 At. Sauerstoff zu A und Abscheidung von 4 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure.

Ebenso a) durch Hinzutreten von 3 At. Sauerstoff und 5 At. Wasser unter Abscheidung von 3 At. Kohlensäure.

Ferner b) durch Hinzutreten von 1 At. Sauerstoff unter Abscheidung von 1 At. Wasser und 3 At. Kohlensäure.

Zuletzt c) durch Hinzutreten von 2 At. Sauerstoff unter Abscheidung von 4 At. Kohlensäure und 7 At. Wasser.

### *Zersetzungsprodukte der in den Braunkohlen, dem Torf und der Dammerde vorkommenden verfaulten und verwesten Pflanzenüberreste durch Alkalien.*

Das verfaulte Holz, sowie die Dammerde, die Braunkohlen und der Torf geben an kaltes destillirtes Wasser keine gefärbten löslichen Bestandtheile ab. Mit kohlensauren oder ätzenden alkalischen Laugen behandelt, entstehen dunkelbraune Auflösungen, welche durch Mineralsäuren in braunen, meistens gallertartigen Flocken gefällt werden.

Frisch aus alkalischen Lösungen gefällt, löst sich der Niederschlag, sobald alle Säure durch Waschen entfernt ist, in reinem Wasser zu einer braunen Flüssigkeit auf; an der Luft getrocknet verliert er hingegen diese Fähigkeit. Die wässerige braune Lösung verliert, an der Luft stehend, ihre braune Farbe, sie absorbirt Sauerstoff, es entsteht ein brauner oder schwarzer Absatz und in dem Wasser findet man freie Kohlensäure. Ein ähnliches Verhalten zeigen ihre alkalischen Lösungen.

Der durch Behandlung von faulem Holze mit Alkalien und durch Fällung mit Säuren erhaltene Niederschlag besitzt die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, welche dem faulen Holz für sich abgeht; er neutralisirt die Alkalien vollständig. Werden diese sehr löslichen Verbindungen mit Erd- und Metallsalzen vermischt, so entstehen braungefärbte Niederschläge.

Man hat dieser Materie den Namen *Ulmin, Ulminsäure, Humus, Humussäure, Gein, Geinsäure, Humin, Huminsäure* gegeben. Die Chemiker sind darüber einverstanden, dafs der in Alkalien lösliche, durch Säuren fällbare und das Lackmus röthende Körper, welcher die Namen *Ulminsäure, Huminsäure, Geinsäure, Humussäure* trägt, durch die Einwirkung des Alkali's auf die Pflanzenüberreste erzeugt wird, und in dem Zustande, in dem man ihn erhält, nicht fertig gebildet darin enthalten ist. *Berzelius* sagt darüber in seinem Handbuch Bd. VIII. S. 388: „In dem Zustande, „in welchem die Huminsäure in der Erde vorkommt, scheint sie ein völlig „neutraler Körper zu seyn, sie reagirt weder als Säure noch als Alkali „und läfst das Lackmuspapier unverändert." Die unlösliche braune Materie, aus welcher die Huminsäure durch die Einwirkung der Alkalien gebildet wird, bezeichnet *Berzelius* mit *Humin (Humus, Gein, Ulmin)*; es ist diefs also eine hypothetische Materie, von der man annimmt, dafs sie in der Fäulnifs und Verwesung von Pflanzen und Pflanzentheilen gebildet werde; für sich ist sie nicht bekannt und ihre Existenz keineswegs motivirt.

Die abgestorbenen Pflanzen und Pflanzentheile erleiden unter dem Einflufs der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine unausgesetzte Veränderung. Bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff verschwinden sie zuletzt völlig, und ihre Bestandtheile kehren in die Atmosphäre zurück in der Form von Kohlensäure, Ammoniak und Wasser. Dieser Oxidationsprocefs (Verwesung) wird aufgehalten durch Mangel an Feuchtigkeit, er wird befördert durch Contact mit Alkalien und alkalischen Erden. Alle mit Humin, Gein, Humus etc. bezeichneten Stoffe sind Theile von Pflanzen in ihren verschiedenen Stadien der Verwesung; als für sich bestehende eigenthümliche Körper können sie nicht betrachtet werden; die aus ihnen durch Behandlung mit Säuren und Alkalien darstellbaren Stoffe sind als solche nicht darin enthalten, sondern Produkte einer neuen Umsetzung oder Veränderung durch die einwirkenden Körper.

Aus dem nach vorhergegangener Ausziehung von Torf, von faulem Weidenholz und Dammerde mit Wasser und Alkohol bleibenden Rückstand

erhielt *Mulder* bei Behandlung mit kohlensaurem Natron und Fällung mit Schwefelsäure einen in reinem Wasser völlig löslichen gallertartigen Niederschlag, welcher, nach Entfernung der Mineralsäure durch Waschen, getrocknet und analysirt wurde. Die Zusammensetzung desselben war folgende:

| | a | | b | | c | | d | | e |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,13 | — | 62,19 | — | 59,06 | — | 57,37 | — | 57,54 |
| Wasserstoff | 4,74 | — | 4,51 | — | 4,96 | — | 4,43 | — | 4,71 |
| Stickstoff | 3,61 | — | 0,00 | — | 2,80 | — | 3,23 | — | 6,87 |
| Sauerstoff | 31,52 | — | 33,30 | — | 33,18 | — | 34,95 | — | 30,98 |

| | f | | g | | h | | i |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,16 | — | 59,09 | — | 57,87 | — | 55,18 |
| Wasserstoff | 5,38 | — | 5,12 | — | 4,98 | — | 5,00 |
| Stickstoff | 6,11 | — | 3,63 | — | 3,52 | — | 2,35 |
| Sauerstoff | 31,35 | — | 32,16 | — | 33,53 | — | 37,47 |

Die Substanz der Analyse a) war aus Harlemmer Torf, b) aus friesischem Torf, c) aus faulem Weidenholz, d) aus Dammerde eines Baumgartens, e) aus Dammerde eines Gemüsegartens, f) aus Dammerde einer Wiese, g) aus einem Boden, auf welchem Eichen wachsen, h) aus einem Garten mit Johannisbeersträuchern, i) aus Bohnenland.

Diese Materien hinterliefsen, mit Ausnahme von a b c, nach dem Verbrennen eine gewisse Quantität Asche (d 5—6 p. c.), (e 2,0 p. c.), (f 3,2 p. c.), (g 12,5 p. c.), (h 6,2 p. c.), (i 22,8 p. c.). Vor der Verbrennung wurden sie bei 140° getrocknet.

Aus den in der Analyse erhaltenen Zahlen entwickelt *Mulder* fogende Formeln:

a) $C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 4H_2O$
b) $C_{40}\,H_{28}\,O_{12} + 4H_2O$
c) $C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 5H_2O$
d u. e) $C_{40}\,H_{24}\,O_{14} + N_2\,H_6 + 4H_2O$
f) $C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + 2N_2\,H_6 + 5H_2O$
g) $C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 5H_2O$
h) $C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 6H_2O$
für i) giebt *Mulder* keine Formel.

Wie man leicht bemerkt, lassen sich diese Niederschläge als Verbindungen von Ammoniak betrachten mit Wasser und drei von einander in ihrer Zusammensetzung abweichenden Stoffen, welche *Mulder* mit Säure aus der Dammerde, Huminsäure und Ulminsäure bezeichnet.

| | |
|---|---|
| Säure aus der Dammerde | $C_{40}\,H_{24}\,O_{14}$ |
| Huminsäure | $C_{40}\,H_{24}\,O_{12}$ |
| Ulminsäure | $C_{40}\,H_{28}\,O_{12}$ |

Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zucker entsteht eine gewisse Anzahl von Zersetzungsprodukten, die in ihrer Beschaffenheit und Verhalten den aus den Pflanzenüberresten dargestellten Körpern ähnlich sind. *Mulder*, der diese Materien einer Untersuchung unterwarf, hält beide Klassen von Verbindungen für identisch; allein die Vergleichung der Analysen beider zeigt, dafs sie wesentlich von einander verschieden sind.

Das von *Mulder* aus dem Zersetzungsprodukte des Zuckers dargestellte huminsaure Ammoniak und die aus dem faulen Weidenholze erhaltene Materie (Analyse c), welche *Mulder* mit demselben Namen bezeichnet, lieferten in der Analyse:

| | aus Zucker | | aus faulem Weidenholz |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 64,58 | — | 59,06 |
| Wasserstoff | 4,22 | — | 4,96 |
| Stickstoff | 3,74 | — | 2,80 |
| Sauerstoff | 27,47 | — | 33,18 |

Die erstere entspricht sehr nahe der Formel $C_{40}\ H_{52}\ N_2\ O_{15}$
die andere $C_{40}\ H_{40}\ N_2\ O_{17}$

*Mulder* spaltet diese Formeln in folgende:

huminsaures Ammoniak aus Zucker $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + H_2O$
do. aus Weidenholz $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 5H_2O$

Die letztere Substanz enthält mithin die Elemente von 4 At. Wasser mehr als die andere, und da beide bei gleichen Temperaturen (140°) getrocknet worden waren, so können sie nicht als identisch angesehen werden.

Nach den Analysen *Herrmann's* ist der braune gelatinöse Körper, der aus einer Abkochung von faulem Holz mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird, nach der Formel $C_{70}\ H_{70}\ O_{28}\ N_7$ zusammengesetzt. Die Analyse gab 58,53 Kohlenstoff, 5,22 Wasserstoff, 29,98 Sauerstoff, 6,47 Stickstoff. Man sieht leicht, dafs es ganz von Zufälligkeiten abhängig betrachtet werden mufs, wenn zwei Analytiker die nämlichen Resultate von zwei auf gleiche Weise aus faulem Holze oder aus Dammerde dargestellten Materien erhalten, welche in ungleichen Zeiten den Einflüssen der Witterung ausgesetzt gewesen sind. Als das bemerkenswertheste Resultat geht aus diesen Untersuchungen hervor, dafs die faule Pflanzensubstanz Ammoniak in einer sehr innigen Verbindung enthält, und es ist äufserst wahrscheinlich, dafs gerade in der Fähigkeit derselben, Ammoniak aus der Luft anzuziehen und mit grofser Kraft zurückzuhalten, der ausgezeichnet günstige Einflufs beruht, den diese Materien auf die Vegetation ausüben. Der Rückstand, welcher nach Behandlung des faulen Holzes mit kohlensauren Alkalien bleibt, ist nach *Herrmann* an Stickstoff noch reicher wie der lösliche Theil desselben. *Herrmann* nennt diesen Rückstand, der noch Holzstructur zeigt, *Nitrolin*; er fand darin 57,20 Kohlenstoff, 6,32 Wasserstoff, 24,28 Sauerstoff, 12,20 Stickstoff. Diese Zusammensetzung ist höchst unwahrscheinlich; wäre sie richtig, so gäbe dieser Körper ein sehr geeignetes Material zur Salmiakfabrikation ab.

Humusextract nennt *Herrmann* den in Alkalien und Wasser löslichen Bestandtheil des faulen Holzes, welcher nach der Fällung der alkalischen Abkochung desselben durch Salpetersäure in der gelb oder braungelb gefärbten Flüssigkeit zurückbleibt; er löst sich nach demselben Chemiker in Aether und Alkohol; allein durch beide Lösungsmittel läfst er sich direct aus faulem Holze nicht darstellen, und er hat sonach als Zersetzungsprodukt nicht das geringste Interesse.

Der Stickstoffgehalt der von *Herrmann* analysirten Materien stammt nach ihm von dem Stickgas der Atmosphäre; es ist diefs eine Voraussetzung, wie es viele giebt, die nämlich erfunden werden, wenn man die Beweisführung über die Ursache einer Erscheinung schuldig bleiben will.

*Torfsäure* nennt *Herrmann* den Bestandtheil des Torfs, von welchem seine saure Reaction abhängig ist; sie ist auch in der Ackererde enthalten. Um die Torfsäure rein zu erhalten, ist ein Material nöthig, was weder Holzhumussäure noch Ackersäure enthält. *Herrmann* war so glücklich, es aus dem Gouvernement Nichnei Nowgorod in einer Ackererde und in einem Torf bei Moskau zu erhalten. Da diese Substanz, welche die Haupteigenschaften der braunen Materie aus dem faulen Holze besitzt, vielleicht von derselben Zusammensetzung nicht mehr vorkommt, so begnüge ich mich, die von ihm in der Analyse erhaltenen Zahlen anzuführen. 100 Theile enthielten: Kohlenstoff 63,10—63,0, Wasserstoff 4,31—4,11, Stickstoff 7,73—8,02, Sauerstoff 24,86—24,87. Die aus Tula'scher Ackererde durch kohlensaure Alkalien ausziehbare braune Materie (*Ackersäure*) fand *Herrmann* in 100 Theilen aus 62,905 Kohlenstoff, 4,311 Wasserstoff, 5,400 Stickstoff, 27,384 Sauerstoff, die Sibirische *Ackersäure* aus 62,57 Kohlenstoff, 4,80 Wasserstoff, 15,0 Stickstoff und 17,63 Sauerstoff zusammengesetzt. Was durch die organische Elementaranalyse von dergleichen Stoffen eigentlich bezweckt werden soll, ist schwer einzusehen.

## *Quellsäure (Acidum crenicum).*

Diese Säure ist von *Berzelius* im *Porlawasser*, einer Mineralquelle in Schweden, entdeckt worden. — Sie findet sich höchst wahrscheinlich in den meisten Mineralquellen und war bisher im unreinen Zustande unter dem Namen *Extractivstoff* des *Mineralwassers* bekannt; ferner findet sie sich in vermodertem Holz. Sie ist wohl Produkt der Zerstörung organischer Körper.

§. 265. Man erhält die Quellsäure nach *Berzelius* am leichtesten aus dem ockerigen Absatz eisenhaltiger Quellen (auch aus Sumpferzen und Raseneisenstein), indem man diesen Ocker mit Aetzkalilauge so lange kocht, bis der Absatz eine flockige Beschaffenheit angenommen hat und die Flüssigkeit leicht filtrirt werden kann. Das dunkelbraune Filtrat sättigt man mit Essigsäure, und setzt ein wenig im Ueberschufs zu, versetzt dann die Auflösung so lange mit essigsaurem Kupferoxid, als ein brauner Niederschlag entsteht (ist der Niederschlag weifs, so mufs mehr Essigsäure zugesetzt werden), filtrirt dann und setzt zum Filtrat kohlensaures Ammoniak etwas im Ueberschufs, setzt hierauf wieder essigsaures Kupferoxid zu, so lange ein weifsgrünlicher Niederschlag entsteht, welcher, wohl gewaschen, in Wasser vertheilt, durch hydrothionsaures Gas zerlegt wird; das Filtrat wird unter der Luftpumpe abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, die klare Lösung wieder unter der Luftpumpe verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, der Lösung so lange Bleizucker zugesetzt, als ein bräunlicher Niederschlag entsteht, dann filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der in Wasser vertheilte gelbliche Niederschlag mit Hydrothionsäure zerlegt und das Filtrat wieder unter der Luftpumpe verdampft. (Diese Operationen haben zum Zweck, die Quellsäure von allen fremden Salzen, besonders auch der nachher zu erwähnenden braunen Säure zu befreien, und sie selbst vor Veränderung durch den Luftzutritt zu schützen.) — Die *Eigenschaften* der Quellsäure sind: Sie bildet, völlig trocken, eine gelbe durchsichtige, nicht kristallinische, aber viele Sprünge zeigende Masse; ist geruchlos, schmeckt erst stechend und sauer, dann adstringirend, röthet stark Lackmus. Durch Hitze wird sie zerstört. (Nach der Angabe von *Herrmann* drückt die Formel $C_7 H_{16} NO_6$ die Zusammensetzung der Quellsäure aus, in 100 Theilen gefunden 40,24 Kohlenstoff, 7,69 Wasserstoff, 7,50 Stickstoff und 44,57 Sauerstoff.) — Die Quellsäure ist in jedem Verhältnifs in Wasser und Weingeist löslich, die wässerige Lösung schmeckt rein adstringirend, nicht sauer. — Mit Basen bildet sie die *quellsauren Salze*. Die quellsauren Alkalien sind extractähnliche, in Wasser leichtlösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Verbindungen. Mit Bleioxid giebt sie ein gelbliches, mit Kupferoxid ein weifslichgrünes, in Wasser unlösliches Salz (s. o.), mit Eisenoxidul giebt sie ein lösliches, mit Eisenoxid ein unlösliches weifslich-grauröthes Salz, mit Silberoxid einen bald purpurroth werdenden, in Ammoniak

löslichen Niederschlag. — Die Quellsäure (so wie ihre Salze) wird sehr leicht verändert. Ihre wässerige Lösung (so wie die Lösungen quellsaurer Alkalien) wird an der Luft sehr schnell braun; es bildet sich eine neue Säure, von *Berzelius Quellsatzsäure* (*Acidum apocrenicum*) genannt. Diese Säure begleitet die Quellsäure und ist nur schwierig davon zu trennen. — Man erhält die Quellsatzsäure aus dem *braunen*, mit essigsaurem Kupferoxid erhaltenen Niederschlag (s. o.) durch Zerlegung desselben auf ähnliche Art wie die Quellsäure. — Es ist eine braune extractähnliche Masse, von rein zusammenziehendem Geschmack; in Wasser ist sie wenig löslich, aber leicht löslich in Verbindung mit Quellsäure. In Alkohol ist sie löslicher als in Wasser. Salmiak fällt sie aus der wässerigen Lösung in dunkelbraunen, nur in viel Wasser wieder verschwindenden Flocken. — Nach *Herrmann* ist die Formel der Quellsatzsäure $C_{14} H_{14} O_5 N_3$, in 100 Theilen 62,57 Kohlenstoff, 4,80 Wasserstoff, 15,0 Stickstoff und 17,63 Sauerstoff. — Die Quellsatzsäure zerlegt die essigsauren Verbindungen. Ihre Salze sind sämmtlich dunkelbraun, die der reinen Alkalien löslich in Wasser, die übrigen schwerlöslich oder unlöslich, bis auf das Eisenoxidulsalz. — Diese Säuren ähneln in mancher Hinsicht der Gerbsäure und der Humussäure. — Officinell sind sie an sich nicht. Da sie jedoch einen sehr allgemeinen (bis jetzt zum Theil fast übersehenen) Bestandtheil der Mineralquellen ausmachen, und wohl mit zu ihrer Wirkung beitragen, so sind sie auch Gegenstand der medicinischen und pharmaceutischen Chemie.

Analoge Säuren erhält man durch Einwirkung der Salpetersäure auf Humus, Holzkohle, Gufseisen u. s. w. — (Vergl. über Quellsäure Annalen der Pharmacie Bd. VI. S. 241.) — Vielleicht gehört auch *Braconnot's Azulminsäure* hierher.

*Mudesige Säure.* — In dem Pigotit an Thonerde gebundene, dunkelbraune, lösliche organische Säure, deren Zusammensetzung in dem Silbersalz durch die Formel $C_{12} H_{10} O_8$ ausgedrückt wird. Der Pigotit bildet sich nach *Johnston* in gewissen Höhlen in den Granitklippen von Cornwall aus Ueberresten der auf den Moorgründen wachsenden, abgestorbenen Pflanzen, welche, indem sie durch das Wasser in die Spalten des darunter liegenden Granits geführt werden, sich mit der Thonerde des zersetzten Feldspaths verbinden. (Philos. Magaz. Novbr. 1840.)

## *Produkte der trocknen Destillation von Holz.*

Die Produkte, welche durch die Einwirkung der Wärme auf Holz entstehen, sind aufserordentlich zahlreich und weichen je nach der Verschiedenheit der Hölzer, je nach ihrem Gehalte an Harz und fremden Substanzen von einander ab.

Die Produkte sind theils gasförmig, theils flüssig; von den letzteren löst sich ein Theil im Wasser, eine andere Portion ist in Wasser unlöslich und besitzt eine öl- oder salbenartige schmierige Beschaffenheit; dieses Produkt heifst *Holztheer.*

Die gasförmigen Produkte bestehen zum grofsen Theil aus Kohlensäure, Kohlenoxidgas, ölbildendem Gas und Sumpfgas. Die in Wasser löslichen sind Essigsäure, Holzgeist (Methyloxid), essigsaures Methyloxid, *Lignon*, *Xylit* und *Mesit.*

Die Bestandtheile des Holztheers sind vorzüglich *Kreosot*, *Paraffin*, *Eupion*, *Picamar*, *Kapnomor*, *Pittakal*, *Cedriret*, *Pyren* und *Chrysen.*

## *Flüssige, flüchtige Produkte der Destillation des Holzes.*

Durch fortgesetzte Rectification der flüchtigsten Produkte des rohen Holzessigs erhält man eine farblose, flüchtige, mit Wasser mischbare, dem Alkohol ähnliche Flüssigkeit, welche 1812 zuerst von *Taylor* erhalten und als Holzgeist (*pyroxylic spirit*) beschrieben wurde. Mit rohem Holz-

geist bezeichnet man ein Gemenge einer gewissen Anzahl flüchtiger Flüssigkeiten, unter denen Methyloxidhydrat vorwaltet. Neben diesem befinden sich darin zwei oder drei andere, welche durch kaustische Alkalien eine Zersetzung erleiden.

Je nach der Methode der Reinigung des rohen Holzgeistes in den Holzessigfabriken, wo dieses Produkt für den Handel gewonnen wird, wechseln die Mengen dieser andern Produkte, welche das Methyloxid begleiten.

In den englischen Fabriken wird der rohe Holzgeist durch fortgesetzte Destillationen rein und farblos erhalten, in Frankreich reinigt man den rohen Holzgeist durch wiederholte Destillationen über gebrannten Kalk. Nun enthält z. B der rohe Holzgeist eine grofse Menge ($\frac{1}{4}$ seines Gewichtes) essigsaures Methyloxid, was durch Destillation und Berührung mit Kalk in Methyloxidhydrat und essigsauren Kalk zerlegt wird. Diese Verbindung fehlt deshalb in dem französischen Holzgeist und ist in dem englischen in reichlichster Menge vorhanden.

Aus dem Holzgeist von Wattwyl erhielt *L. Gmelin* durch fortgesetzte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade eine Flüssigkeit, welche bei 60° (*J. L.*), bei 58,75° (*L. Gmelin*) siedet, ein spec. Gewicht von 0,804 (*J. L.*) bei 18° C., von 0,8426 bei 15° (*L. Gm.*), einen stark und durchdringenden ätherischen Geruch und gewürzhaften Geschmack besitzt, mit bläulich-, an der Spitze röthlich-gelber Flamme brennt, beim Vermischen mit Salpetersäure unter heftiger Erhitzung zersetzt wird, wobei sich Oxalsäure und ein gelbes harzartiges Oel bildet. Durch die Analyse dieses Körpers, welchem *L. Gmelin* den Namen *Lignon* gegeben hat, wurde erhalten 54,747 –54,753 Kohlenstoff, 10,753—11,111 Wasserstoff und 34,500—34,136 Sauerstoff (*J. L.*); die letzte Analyse von *Gmelin* gab 55,372 Kohlenstoff, 9,837 Wasserstoff, 34,795 Sauerstoff. Chlorcalcium wurde von dem von *L. Gm.* analysirten Körper nicht aufgelöst. Die Flüssigkeit, welche *J. L.* analysirte, löste Chlorcalcium in jeder Menge zu einem Syrup auf.

Aus dem französischen Holzgeist erhielt *L. Gm.* bei fortgesetzten Rectificationen über Chlorcalcium eine andere Flüssigkeit von 59 — 63° Siedpunkt, welche ihrem Verhalten nach aus einem Gemenge von Aceton (Essiggeist) mit Methyloxidhydrat bestand.

Nach *Schweitzer* besteht der in der Schweiz vorkommende Holzgeist aus drei in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften verschiedenen Körpern. Der Hauptbestandtheil ist Methyloxidhydrat, ein zweiter ist eine flüchtige, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, der er den Namen *Xylit* gab; der dritte Bestandtheil ist der von *Reichenbach* entdeckte *Mesit.* Aceton scheint demnach in dem von *Schweitzer* untersuchten Holzgeist zu fehlen.

Zur Darstellung des Xylits und Mesits sättigt man nach *Schweitzer* den im Handel vorkommenden farblosen rohen Holzgeist mit gepulvertem geschmolzenem Chlorcalcium und unterwirft das Gemisch nach 24 Stunden der Destillation im Wasserbade. Xylit und Mesit destilliren über, während das Methyloxidhydrat an Chlorcalcium gebunden im Destillirapparate zurückbleibt.

Wird das erhaltene Gemenge von Xylit und Mesit einer neuen Destillation (im Wasserbade) unterworfen, so geht der Xylit zuerst über. Sobald das Uebergehende beim Zusatz von Wasser trüb wird und Tropfen einer farblosen ätherischen Flüssigkeit abgeschieden werden, wechselt man die Vorlage. In der ersten Hälfte des Destillats hat man Xylit, verunreinigt durch etwas Mesit, in der letzten hat man Mesit, den man durch Schütteln mit Wasser von den letzten Spuren Xylit befreit und durch Rectification über Chlorcalcium entwässert.

Zur weiteren Reinigung des Xylits bringt man das daran reiche erste Destillat mit gepulvertem Chlorcalcium zusammen, mit dem der Xylit eine feste Verbindung eingeht. Man bringt die Masse auf einen Trichter, läfst die Flüssigkeit ablaufen und unterwirft die feste Xylitverbindung einer neuen Destillation im Wasserbade.

Der Xylit stellt eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem ätheri-

schen Geruch und brennendem Geschmack, er brennt mit leuchtender Flamme, siedet bei 61,5°, sein spec. Gew. ist 0,816, er ist mischbar in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 2,177 (gefunden).

Die Analyse desselben gab in 100 Theilen 58,50 Kohlenstoff, 10,04 Wasserstoff und 31,46 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{12} H_{24} O_{5}$.

Setzt man wasserfreiem Xylit in kleinen Portionen Kalihydrat zu, so kommt ein Zeitpunkt, wo sich die Flüssigkeit mit weifsen silberglänzenden Blättchen erfüllt; vor dem Zutritt der Luft geschützt, auf einem Filter mit reinem Xylit abgewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, erhält man diese Verbindung rein. *Schweitzer* bezeichnet sie mit *xylitsaurem Kali;* die Analyse desselben gab 33,87 Kohlenstoff, 4,92 Wasserstoff, 18,21 Sauerstoff, 43,0 Kali, wonach *Schweitzer* folgende Formel berechnet: $C_{18} H_{30} O_{7} + KO$. Zieht man von der Formel des Xylits, doppelt genommen, die Elemente dieser Kaliverbindung ab, so bleiben die Elemente von 3 At. Methyloxid, $C_{24} H_{48} O_{10} - C_{18} H_{30} O_{7} = 3(C_{2} H_{6} O)$. Nach *Schweitzer* verbindet sich dieses Methyloxid mit Wasser zu Methyloxidhydrat, es gehören hierzu 3 At. Wasser, die von den 2 At. Kalihydrat geliefert werden.

Destillirt man Xylit mit wässerigem Kali, so geht nach *Schweitzer* Methyloxidhydrat über und es bleibt essigsaures Kali; die Gegenwart des Methyloxidhydrats ist von *Schweitzer* nicht näher dargethan, es ist ferner durch Versuche nicht ermittelt, ob die Luft an der Bildung des essigsauren Kali's Antheil nimmt oder nicht.

Setzt man bei der Darstellung des xylitsauren Kali's mehr Kalihydrat zu, als zur Bildung desselben erforderlich ist, so scheidet sich beim Zusatz von Wasser ein dunkelbraunes Oel aus, welches Mesit und drei neue Zersetzungsprodukte, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz enthält. Durch Kalium wird der Xylit zerlegt in essigsaures Kali und die nämlichen Produkte.

Mit Schwefelsäurehydrat vermischt, wird der Xylit braun und dick. Unterwirft man gleiche Theile Schwefelsäurehydrat und Xylit der Destillation, so geht schweflige Säure über, das Destillat trennt sich in zwei Schichten, deren obere aus Mesit und Methol besteht; das zuerst Uebergehende enthält Xylit und Mesiten. Mit 2 Schwefelsäurehydrat, 1 Xylit und 1 saures oxalsaures Kali destillirt, geht ein neues Zersetzungsprodukt über, das *Mesiten,* zuletzt erscheint oxalsaures Methyloxid, Essigsäure, Methol und schwefelsaures Methyloxid. 2 Theile Xylit, 2 Braunstein und 3 Schwefelsäurehydrat liefern bei der Destillation Ameisensäure und Aldehyd; die Bildung des Aldehyds ist übrigens nicht durch Analysen dargethan. Durch die Einwirkung des Chlors entsteht auf Xylit eine Chlorverbindung, welche 29,25 Kohlenstoff, 3,51 Wasserstoff, 8,92 Sauerstoff und 58,32 – 57,00 Chlor enthält. *Schweitzer* giebt dafür die Formel $C_{12} H_{16} O_{5} Cl_{8}$.

*Schweitzer* hält den Xylit für eine Verbindung von Methyloxid mit einer Säure, unteracetylige Säure, welche auf die nämliche Menge Sauerstoff doppelt soviel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält wie die Essigsäure, $2C_{4} H_{6} + O_{3} + 2C_{2} H_{6} O$.

*Mesit.* Der Körper, welchen *Schweitzer* Mesit nennt, wird erhalten, wie S. 1275 angegeben; er stellt eine farblose Flüssigkeit dar von sehr angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, er brennt mit leuchtender Flamme, ist leichter als Wasser, (spec. Gew. ?) und siedet über 70°; er löst sich ungefähr in 3 Th. Wasser. (*Schweitzer.*)

Beim Zusammenbringen des Mesits mit Kalihydrat scheidet sich ein Kalisalz aus, welches, mit Schwefelsäure destillirt, Essigsäure liefert.

Gegen Schwefelsäurehydrat verhält sich der Mesit ähnlich wie der Holzgeist.

Läfst man Xylit mit einem Ueberschufs von Kalihydrat stehen, setzt nach einiger Zeit Wasser zu, und destillirt die abgeschiedene ölige Flüs-

sigkeit im Wasserbade, so geht bis zu 80° Mesit über, in höherer Temperatur erhält man andere Produkte.

Nach den Analysen von *Schweitzer* besitzt der Mesit die nämliche Zusammensetzung wie Aceton; er betrachtet ihn als eine Verbindung von Methyloxid mit einem hypothetischen Acetyloxid, $C_2 H_6 O + C_4 H_6 O$.

*Mesiten.* Mit diesem Namen bezeichnet *Schweitzer* eine ätherische Flüssigkeit, die man durch Destillation von gleichen Theilen etwas wasserhaltigem Xylit mit Schwefelsäurehydrat erhält. Sobald sich das Uebergehende in zwei Schichten trennt, wird die Vorlage gewechselt. Aus dem Destillat scheidet sich beim Sättigen mit Chlorcalcium das Mesiten ab. Auf welche Weise es von dem Mesit befreit wird (s. S. 1276), ist nicht angegeben.

Das Mesiten ist eine farblose, sehr leichtflüssige, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit; sein spec. Gewicht ist 0,805, es siedet bei 63°, es löst sich in 3 Th. Wasser und brennt mit rufsender Flamme. Das spec. Gewicht des Dampfes ist gefunden worden zu 2,873. Die Analyse gab in 100 Theilen 54,87 Kohlenstoff, 9,14 Wasserstoff, 35,99 Sauerstoff. *Schweitzer* entwickelt daraus die Formel $C_6 H_{12} O_3$.

*Xylitnaphta.* Das bei der Darstellung des Mesits aus Xylit bei höherer Temperatur (100 — 120°) Uebergehende ist Xylitnaphta, verunreinigt durch etwas Mesit und Xylitöl. Durch fortgesetzte Rectificationen bis zum constanten Siedpunkt 110° erhält man sie rein; in diesem Zustande ist sie farblos, leichtflüssig, von Pfeffermünzgeruch und brennendem Geschmack; sie ist leichter als Wasser, mischbar mit Aether, Alkohol, Holzgeist und Xylit, nicht mit Wasser; sie brennt mit leuchtender rufsender Flamme; ihr Siedpunkt liegt bei 110° C. Die Analyse derselben gab 66,82 Kohlenstoff, 11,08 Wasserstoff, 22,1 Sauerstoff. *Schweitzer* entwickelt hieraus die Formel $C_{12} H_{24} O_3$. Durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Xylitnaphta entsteht eine schwarze Masse, aus der Wasser ein braunes Oel ausscheidet; die alkalische Flüssigkeit giebt, mit Schwefelsäure übersättigt, bei der Destillation Essigsäure, sie enthält etwas Holzgeist. In diesem, sowie in allen andern Versuchen von *Schweitzer*, wo von Erzeugung von Holzgeist (Methyloxidhydrat) die Rede ist, wurde die Gegenwart desselben durch besonders zu diesem Zweck angestellte Versuche nicht dargethan.

*Xylitöl* und *Xylitharz.* Beide sind Produkte der Einwirkung von überschüssigem Kali auf Xylit. Das Xylitöl geht bei der Darstellung der Xylitnaphta bei 200° über. Man sammelt die letzten Portionen für sich auf und trennt in neuen Destillationen das vor 200° Uebergehende. Es wird ebenfalls bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylit gebildet.

Das Xylitöl ist farblos, leichter als Wasser, mischbar mit Aether und Alkohol, schmeckt bitter, brennend und besitzt einen eigenthümlichen Geruch; es brennt mit einer leuchtenden rufsenden Flamme. Die Analyse gab 80,47—81,38 Kohlenstoff, 10,42—10,36 Wasserstoff, 9,11—8,26 Sauerstoff. *Schweitzer* berechnet hieraus die Formel $C_{12} H_{18} O$. Durch die Einwirkung der Luft bei 40—50° geht das Xylitöl in Xylitharz über.

*Xylitharz.* Dieser Körper bleibt bei der Darstellung des Mesits, der Xylitnaphta, des Xylitöls im Rückstande. Es ist rothbraun, bei 15—20° weich und zähe, in der Kälte spröde, schmilzt unter 100°, schwerer wie Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Xylit, wird aus diesen Auflösungen durch Bleisalze nicht gefällt; es enthält in 100 Theilen 78,85 Kohlenstoff, 9,53 Wasserstoff, 11,62 Sauerstoff. Formel $C_8 H_{12} O$ (*Schweitzer*).

Bei der Zersetzung des Xylits durch Schwefelsäurehydrat entsteht ein gelbes Harz von derselben Zusammensetzung.

*Methol.* Gleiche Theile Xylit und Schwefelsäurehydrat geben ein Destillat, was sich in zwei Schichten trennt, deren obere grofsentheils aus Methol besteht, aber neben diesem schweflige Säure, Mesiten und schwefelsaures Methyloxid enthält. (Nach einer früheren Angabe enthält diese obere Schicht Mesit und Methol.) Man behandelt das Destillat mit Kali-

lauge und unterwirft das ölige Liquidum neuen Rectificationen, wobei die zuerst und zuletzt übergehenden Portionen gesondert werden. Zuletzt rectificirt man über gebrannten Kalk.

Das Methol ist farblos, leichtflüssig, leichter wie Wasser, es siedet ungefähr bei 175° und hat einen dem Terpentinöl ähnlichen Geruch; es erleidet an der Luft keine Veränderung. *Zusammensetzung:* 88,97 Kohlenstoff, 11,02 Wasserstoff. *Formel:* $C_4\ H_6$ (*Schweitzer*). Durch längeres Stehen und Schütteln mit Schwefelsäurehydrat wird das Methol zersetzt, die Mischung wird schwarz unter Entwickelung schwefliger Säure. Durch Zusatz von Wasser trennt sie sich in drei Schichten. Die untere saure wässerige Schicht giebt mit Kalk neutralisirt ein Kalksalz, was in 100 Theilen 38,45 Kohlenstoff, 4,90 Wasserstoff, 41,52 Schwefelsäure und 16,02 Kalk enthält. Die von *Schweitzer* hierauf berechnete Formel ist $C_{12}\ H_{18}\ S_2\ O_6\ CaO$; sie sollte aber nur 14,90 Kalk geben.

*Mesit* von *Reichenbach*. Aus den flüchtigsten Produkten des Holztheers stellte *Reichenbach* eine farblose, mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit dar, welche von ihm mit *Mesit* benannt wurde. Später wurde von *Berzelius* in dem im Handel vorkommenden Holzspiritus der nämliche Körper entdeckt, der nach ihm mit Leichtigkeit und in grofser Menge erhalten werden kann, wenn der Holzgeist im Wasserbade rectificirt und das zuerst übergehende flüchtige Produkt mit Chlorcalcium gesättigt wird, wo er sich in Gestalt einer klaren ätherartigen Schicht abscheidet.

*Reichenbach* fand, dafs dieser Körper bei 62° siedet, bei 15° ein spec. Gewicht von 0,805 besitzt und mit 3 Theilen Wasser mischbar ist. Nach den Versuchen von *Berzelius* ist *Reichenbach's* Mesit zum grofsen Theil nichts anderes wie essigsaures Methyloxid. Mit Kalkhydrat in Berührung entsteht essigsaurer Kalk und Holzgeit; doch hält es nach ihm schwer, diese Zersetzung vollständig zu bewirken.

Aus dieser Erfahrung ergiebt es sich von selbst, dafs dieser Körper in dem Holzspiritus nicht enthalten seyn kann, den man aus Fabriken bezieht, in welchen die Reinigungsmethode des rohen Holzgeistes auf einer fortgesetzten Rectification über Kalkhydrat beruht, dafs er sich hingegen in anderm Holzgeiste, der mit Kalkhydrat nicht in Berührung war, in reichlicher Menge finden mufs. Versuche, die in dieser Beziehung mit französischem Holzgeiste (aus Thann in Oberelsafs) und mit englischem (aus Newcastle) in dem Laboratorium in Giefsen von *Sangaletti* und *Strecker* angestellt wurden, ergaben in der That, dafs der erstere (der französische) nur Spuren von diesem Körper enthält, während er nahe den vierten Theil an Volumen von dem englischen Holzgeist ausmacht.

Wird der letztere mit Chlorcalcium gesättigt und im Wasserbade rectificirt, so erhält man eine klare, mit Wasser völlig mischbare Flüssigkeit, die sich, mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt, in zwei Schichten trennt, in eine obenaufschwimmende ätherische Schicht, und in eine wässerige salzhaltige, die einen zweiten brennbaren, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbaren Körper enthält.

Die obenaufschwimmende ätherische Schicht löst sich in ihrem dreifachen Volum Wasser und kann durch Sättigen desselben mit Kochsalz wieder davon geschieden werden. Auf diese Weise mehrmals behandelt und zuletzt durch Stehenlassen und Rectification über Chlorcalcium gereinigt, gab ihre Analyse in 100 Theilen (Siedpunkt 60°) 51,59 Kohlenstoff, 9,13 Wasserstoff und 39,28 Sauerstoff. (Reines essigsaures Methyloxid würde gegeben haben 49,15 Kohlenstoff, 8,03 Wasserstoff und 42,82 Sauerstoff.) Mit einer dicken Kalkmilch in Berührung erstarrte diese über Nacht zu einer festen kristallinischen Masse, aus der man beim Erhitzen im Wasserbade eine verhältnifsmäfsig geringe Menge einer ätherischen Flüssigkeit erhielt, welche bei 71° siedete, und in 100 Theilen 57,2 Kohlenstoff, 10,97 Wasserstoff und 31,77 Sauerstoff gab. Wurde nach der Abscheidung derselben das rückbleibende Chlorcalcium mit Wasser versetzt und einer neuen Destillation unterworfen, so erhielt man eine brenn-

bare, mit Wasser mischbare Flüssigkeit in sehr geringer Menge, die, von Wasser befreit, in der Analyse 39,92 Kohlenstoff, 11,24 Wasserstoff und 48,80 Sauerstoff gab, was nicht genau, aber nahe mit der Zusammensetzung des Holzgeistes stimmt.

Der nach *Berzelius* Verfahren erhaltene Körper war offenbar eine Mischung von essigsaurem Methyloxid mit einem andern, an Kohlenstoff weit reicheren Körper. Die der Zusammensetzung des letzteren am nächsten kommende Formel ist $C_{26}\ H_{50}\ O_{15}$. Durch die Einwirkung des Kalks zerfällt derselbe in Essigsäure $3\,(C_4\ H_6\ O_3)$ und in das flüchtige Produkt, dessen Zusammensetzung genau der Formel $C_{14}\ H_{32}\ O_6$ oder $C_7\ H_{16}\ O_3$ entspricht. (*Strecker.*)

Die zur Scheidung dieses Körpers angewendete Kochsalzlösung für sich der Destillation unterworfen, gab ein Destillat, was sich mit Chlorcalcium in zwei Schichten trennte, von welchen die obere identisch mit der beschriebenen zu seyn schien. Die untere Schicht war syrupartig, sie gab bei der Destillation eine mit Wasser mischbare brennbare Flüssigkeit, welche in der Analyse 55,05 Kohlenstoff, 9,98 Wasserstoff und 34,97 Sauerstoff gab; Formel $C_{21}\ H_{46}\ O_{10}$. Beide Körper zeichnen sich dadurch aus, dafs sie, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, dunkelrothbraun und dickflüssig werden. (*Strecker.*)

## *Kreosot.*

*Synonyme:* Fleischerhaltendes Princip, mumificirendes Princip.

Dafs dem Rauch, so wie der durch trockene Destillation aus organischen, vorzüglich Pflanzen-Theilen erhaltenen Flüssigkeit, dem Holzessig, Theerwasser u. s. w. die merkwürdige Eigenschaft zukommt, frisches Fleisch vor Fäulnifs zu schützen und es so haltbar zu machen, dafs es zugleich noch als Nahrungsmittel tauglich ist, ist seit den ältesten Zeiten bekannt, und seit undenklichen Zeiten räuchert man Fleisch, Würste u. s. w., um sie haltbar zu machen. Die alten Aegyptier wandten vorzüglich die durch trockene Destillation aus wohlriechende Harze enthaltende Hölzer erhaltene Flüssigkeit, folglich Holzessig, an, um ihre Leichname vor dem Verwesen zu schützen, und sie haben sich bis auf den heutigen Tag als Mumien erhalten. Das Princip aber kannte man nicht, und wufste nur, dafs den brenzlich ätherisch-öligen Theilen diese Eigenschaft zukommt. *Reichenbach* gelang es aber in neuerer Zeit, dieses Princip im reinsten Zustande darzustellen, und er nannte es *Kreosot*, von κρέας, Fleisch, und σώζω, ich erhalte. Es bildet sich neben Paraffin, Eupion, Picamar, auch Naphtalin, ferner Essigsäure, Wasser u. s. w. bei der trockenen Destillation des Holzes und der meisten übrigen organischen Substanzen, so wie bei der Verrufsung derselben.

§. 266. Man erhält das Kreosot nach *Reichenbach* aus dem *rohen* (nicht rectificirten) *Holzessig*, indem man ihn bis auf 75° C. erwärmt, und hierauf nach und nach so viel zerfallenes schwefelsaures Natron zusetzt, als sich darin auflöst, und bis ein Theil ungelöst bleibt; hiebei scheidet sich ein dunkles Oel aus (auch kann man den Holzessig mit einem Alkali sättigen, wo sich dieses Oel ausscheidet). Der Holzessig wird hiebei fast ganz entfärbt, das Oel wird sogleich noch warm abgenommen und ein Paar Tage an einen kühlen Ort ruhig hingestellt, es sondert sich noch etwas Holzessig und viel Glaubersalz in Kristallen ab, von welchen Theilen es befreit wird. Man erwärmt es aufs Neue und trägt so lange kohlensaures Kali unter Umschütteln zu, als noch Aufbrausen erfolgt, läfst erkalten und ablagern, und destillirt

das von der Salzlösung getrennte Oel mit Wasser vorsichtig. Hiebei mufs man Acht haben, dafs durch das Aufstofsen und durch Verkohlen der braunen Masse an den Retortenwänden das Destillat nicht verunreinigt werde. Das blafsgelbe Oel trennt man vom Wasser; es wird an der Luft bald braun und undurchsichtig; man schüttelt es nun mit stark verdünnter Phosphorsäure mehrere Minuten, läfst ablagern und wiederholt die Operation mit dem von der sauren Flüssigkeit getrennten Oel mit neuer verdünnter Phosphorsäure noch einmal, wäscht dann das Oel wiederholt mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagirt; schüttelt dieses so gereinigte Oel wieder mit seinem gleichen Gewicht sehr verdünnter Phosphorsäure tüchtig, und destillirt dasselbe über die saure Flüssigkeit ab, mit der Vorsicht, das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückzugiefsen. Das fast farblose schwere Oel in der Vorlage wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, und in Aetzkalilauge von 1,12 spec. Gewicht kalt aufgelöst; es scheidet sich etwas Eupion aus, von welchem die Lösung getrennt wird. Dann erhitzt man diese in einem offenen Gefäfse rasch bis zum Kochen, setzt dieses kurze Zeit fort, bis die Mischung schwarzbraun wird (jedoch nicht zu lange), setzt dann der abgekühlten Lösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschufs zu, bis das Oel sich ausscheidet, entfernt es noch heifs von der Salzlösung und destillirt (in einer Retorte, die nur halb so weit, als die Flüssigkeit steht, mit Sand umgeben ist), jedoch nicht zur Trockne; es bleibt ein brauner Rückstand. Das farblose Oel wird nun nochmals mit Kalilösung wie angeführt erhitzt, mit Schwefelsäure versetzt und rectificirt, welche Operation so oft wiederholt wird, bis das Oel beim Erhitzen mit Kalilösung sich nicht mehr bräunt, sondern nur blafs röthlich wird, dann setzt man noch ein wenig concentrirte Aetzkalilauge zu, welche sich in dem Oel auflöst, so dafs es deutlich alkalisch reagirt, und destillirt so lange, als eine wasserhelle Flüssigkeit übergeht, aber nicht bis zur Trockne. Der Rückstand mufs das 4—5fache der angewandten Kalilauge betragen. Färbt sich das Oel in einigen Tagen an der Luft nicht, so rectificirt man es über der Weingeistlampe, wobei die obern und Seiten-Theile der Retorte mit trockenen Tuchlappen umwickelt werden. Anfangs stofst es stark, so lange es noch wasserhaltig ist, wie das Wasser entfernt ist, hört dieses auf; man wechselt nun die Vorlage und fängt das Nachfolgende besonders auf. Hiebei hat man sich sehr in Acht zu nehmen, dafs das Oel durch einen Antheil sich an den Wänden der Retorte bräunenden Rückstandes nicht verunreinigt und gefärbt wird, sonst mufs man die angeführte Operation wiederholen. — Aus *Holztheer* (besonders *Buchenholztheer*) erhält man das Kreosot, indem man diesen fast zur Trockne, d. h. so weit destillirt, dafs der Rückstand die Consistenz des gewöhnlichen Schusterpechs hat, aber nicht bis zum Aufblähen oder gar Verkohlen desselben. In diesem Fall mufs das Destillat rectificirt werden. Bei vorsichtiger Arbeit erhält man

3 Schichten, die *untere* trennt man durch vorsichtiges Abnehmen von der obersten öligen und mittleren wässerigsauren. Vermischen sich die Oele, so rectificirt man langsam und sondert das Uebergehende so lange ab, als es auf dem Wasser schwimmt (dieses enthält viel Eupion), dann destillirt man rascher, bis weifsgelbe Nebel (von Paraffin) erscheinen, alsdann unterbricht man die Destillation. Das Oel behandelt man nun wieder wie angeführt mit kohlensaurem Kali, und rectificirt sehr vorsichtig (schwimmt der zuerst übergehende Theil auf dem Wasser, so wird dieser entfernt), behandelt das schwere Destillat wieder mehrmals mit phosphorsäurehaltendem Wasser, Aetzkalilauge (wobei sich oft viel mildes Eupion von blumenartigem Geruch abscheidet) und Schwefelsäure, destillirt, und wiederholt diese Arbeiten, bis sich das Oel an der Luft nicht mehr färbt; dann rectificirt man es unter den angeführten Vorsichtsmafsregeln, indem man das, was mit Wasser anfangs übergeht, entfernt, und nur dasjenige als rein betrachtet und für sich auffängt, was bei höherer Temperatur als farblose Flüssigkeit übergeht. Im Holzessig sind ungeföhr 1½ Procent, im Holztheer aber gegen 20—25 Procent Kreosot enthalten. (Das mittelst Kalilauge abgeschiedene Eupion enthält noch Kreosot, welches ihm durch Behandlung mit neuen Mengen Kalilösung entzogen werden kann.) — Auch aus *Steinkohlentheer* und *Thieröl* oder *Thiertheer* läfst sich auf ähnliche Art Kreosot darstellen. Bei letzterm fällt die Behandlung mit kohlensaurem Kali weg; man hat aber mehr Sorgfalt auf die Trennung desselben von Ammoniak zu verwenden; auch von Gallenfett mufs es befreit werden, und das aus Steinkohlentheer von Naphtalin. — Zur Kreosotbereitung aus Theer nimmt man auch nach *Simon* eine kupferne Destillirblase und verfährt anfangs nach *Reichenbach*. Die bei der Destillation erhaltene ölige Flüssigkeit wird in Kalilauge von 1,120 spec. Gew. gelöst. Das in Kali Unlösliche ist Eupion. Das in Kalilauge Gelöste wird mit 1¼ Volum Wasser verdünnt, destillirt, und das Wasser von Zeit zu Zeit in die Blase zurückgegossen, so lange noch Eupion übergeht. Wenn alles Eupion übergegangen, giefst man in die Blase genau soviel Schwefelsäure, dafs dadurch ⅓ des angewandten Kali's gesättigt wird, und destillirt von neuem. Zuerst geht noch etwas Eupion-haltiges Kreosot über, dann folgt aber so reines, dafs es mit Kalilauge und Wasser nicht mehr milchig wird. Das in der Blase rückständige schwefelsaure Kreosotkali wird mit Schwefelsäure im Ueberschufs vermischt und destillirt. Wenn mit dem von Zeit zu Zeit übergehenden Wasser kein Kreosot mehr übergeht, ist die Destillation vollendet. Das erhaltene Kreosot wird mit dem übergegangenen Wasser nochmals oder so oft destillirt, bis es sich an der Luft nach einiger Zeit nicht mehr roth färbt. Von dem Wasser wird das Kreosot durch Destillation aus einer Glasretorte befreit; sowie alles Wasser übergegangen, wird die Vorlage gewechselt, um das reine Kreosot aufzufangen. — *Koene* erhielt aus dem Theer des Torfes mehr Kreosot, als aus dem Theer des Tannenholzes. 1 Pfund des Torftheers lieferte 10 Drachmen gereinigtes Kreosot. Das Destillat dieses Theers enthält aber viel Naphtalin, das durch Erkalten herauskristallisirt und abgeprefst wird. Durch Erwärmen mit Holzessig bis zum Schmelzen zieht man noch etwas Kreosot aus. Der Holzessig wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, die gesammelten Oele mit $\frac{1}{40}$ Phosphorsäure und dann mit Wasser geschüttelt, und hierauf nach *Reichenbach's* Methode verfahren. — *Calderini* giebt an, dafs Holztheer, mit Kalkerde gemischt, bei der Destillation mehr Kreosot giebt.

*Erklärung:* Das Kreosot ist im Holzessig gelöst; Glaubersalz (oder

ein anderes Salz) scheidet es in Verbindung mit Essigsäure, Eupion, Paraffin, auch Fettsäuren, Blausäure, Ammoniak, Picamar und einem leicht oxidablen, halb verharzten Stoff, der die Ursache der braunen Farbe ist, und andern Stoffen ab. Durch Behandeln mit kohlensaurem Kali trennt man die Essigsäure, beim Rectificiren bleibt ein Theil braune harzige Masse zurück; durch Behandeln des Destillats mit Wasser und Phosphorsäure und Destilliren trennt man es noch mehr von dieser Substanz, auch von Ammoniak; Kalilösung löst Kreosot und scheidet Eupion und Paraffin ab, welche darin unlöslich sind, und beim Erhitzen der Kalilösung wird die leicht oxidable Substanz verharzt und verkohlt; wirkt aber Luft und Kali zu lange darauf ein, so wird auch Kreosot zerstört; daher sättigt man mit Schwefelsäure und rectificirt, wo ein Theil der veränderten Substanz zurückbleibt. Die Reinigung hievon, sowie von Eupion, gelingt aber nur schwierig, weil diese Substanzen innig mit Kreosot verbunden sind, daher eine wiederholte Behandlung nöthig ist. Da Eupion flüchtiger als Kreosot ist, so lassen sich die letzten Antheile des erstern zuletzt durch Destillation trennen. — Im Theer ist Kreosot auf ähnliche Weise verbunden, doch herrscht hier Paraffin und die veränderte schwarze harzartige Substanz vor, letztere bleibt bei vorsichtiger Destillation gröfstentheils zurück. Die Trennung des Kreosots von der oxidabeln Substanz gelingt nun auf gleiche Weise, und die Trennung von Eupion und Paraffin zum Theil durch gut geleitete Destillation, gründet sich auf die gröfsere Flüchtigkeit des erstern und geringere Flüchtigkeit des letztern als Kreosot.

§. 267. Die *Eigenschaften* des Kreosots sind: Es ist eine tropfbare, farblosdurchsichtige, ziemlich dünne, ölähnliche Flüssigkeit von 1,037 spec. Gewicht, und sehr stark lichtbrechender Kraft; ist Nichtleiter der Elektricität. Es fühlt sich schwach fettig an, bildet auf Papier einen Oelfleck, der aber in kurzer Zeit verschwindet; riecht sehr durchdringend unangenehm, nicht stinkend, in der Ferne geräuchertem Fleisch oder Bibergeil ähnlich, der Geruch haftet sehr lange; schmeckt höchst brennend ätzend, hintennach süfslich, erzeugt auf der Zunge sogleich Verletzung, es bildet sich ein weifser Fleck und die Haut löst sich ab; ähnlich wirkt es überhaupt auf die Haut, erregt jedoch keine Entzündung; an zarten Theilen, von der Epidermis entblöfsten Stellen, den Augen u. s. w. erregt es aber heftigen Schmerz (Wirkung des Rauchs auf die Augen); wirkt innerlich genommen höchst giftig; reagirt weder sauer noch basisch; ist flüchtig, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft langsam und erleidet hiebei keine Veränderung (färbt sich nicht), siedet aber erst bei +203° und destillirt in verschlossenen Gefäfsen unverändert über. An der Luft eine Zeitlang zum Sieden erhitzt, färbt es sich aber langsam rosenroth. Selbst beim Kochen mit Braunstein oder Mennige erleidet es keine Veränderung. Gefriert noch nicht bei —27°. — In Masse läfst sich das Kreosot mit einem flammenden Körper nicht entzünden, aber mittelst eines Dochts, oder wenn es an der Luft über seinen Siedepunkt erhitzt wird, brennt es mit heller Flamme unter starkem Rufsrauch. Durch eine glühende Röhre getrieben bildet sich viel Rufs, glänzende graphitähnliche blätterige Kohle und Naphtalin lagern sich ab, mit einer fettigen Substanz ohne Wasser. Es entbindet sich viel Gas, welches angezündet mit sehr heller Flamme brennt ohne Rauch, in welcher

rothe feurige Lichtfäden von glühendem Naphtalin aufsteigen. — Salpetersäure wirkt heftig auf Kreosot ein, es entsteht, unter Entwickelung von rothen Dämpfen, Erhitzung, die Flüssigkeit färbt sich rothgelb und bräunt und verharzt sich, bei concentrirter Säure geht die Erhitzung bis zur Explosion. Chlor wird davon verschluckt und färbt sich unter Bildung von Salzsäure und Harz rothgelb; doch wird Kreosot nur langsam vollständig zerlegt. Brom wirkt ebenfalls heftig darauf ein; die Mischung färbt sich rosenroth. Iod löst sich reichlich in Kreosot zu einer braunrothen Flüssigkeit; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit in der Kälte erst rosenroth, dann purpur-, zuletzt schwarzroth, beim Erhitzen wird die Mischung unter Entwickelung von schwefliger Säure schwarz; verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht verändernd darauf, ebensowenig Salzsäure. Quecksilberoxid damit erhitzt, wird reducirt, die Flüssigkeit wird roth, dann braun und dick, und beim anhaltenden Erhitzen mit hinreichend Quecksilberoxid verwandelt sich das Kreosot in ein in der Kälte sprödes Harz. Kalium entwickelt in Kreosot viel Gas und verwandelt sich zum Theil in Kali, das sich in der Flüssigkeit auflöst; das Kreosot wird, besonders beim Erwärmen des Gemisches, dick und sehr zähe, bleibt aber bei Luftausschlufs farblos, unter Luftzutritt wird es braun. Auf Kalium wirkt die zähe Masse nicht merklich mehr ein. Destillirt man das Gemische, so erhält man den gröfsten Theil Kreosot unverändert, der zersetzte verkohlt sich. Natrium wirkt ähnlich, aber langsamer. — Zusammensetzung des im Handel vorkommenden Kreosots nach *J. L.* = 75,56 Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff, 16,66 Sauerstoff. — In Wasser ist das Kreosot schwer löslich, 100 Theile Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 1,25 Theile, bei der Siedhitze 4,25 Theile auf, beim Erkalten fällt der gröfste Theil wieder heraus. Kreosot selbst nimmt aber beim Schütteln mit Wasser $^1/_{10}$ auf. Das *Kreosotwasser* schmeckt brennend, hintennach süfslich, riecht stark nach Rauch, selbst eine Lösung von 1 Theil Kreosot in 10000 Theilen Wasser riecht und schmeckt noch deutlich nach Rauch! Säuren und Alkalien bewirken meistens keine Veränderung in Kreosotwasser, doch färben letztere es in einigen Tagen gelbröthlich. Eben so wenig verändernd wirken die meisten Salze, nur dafs sie es bei hinreichender Menge aus dem Wasser abscheiden (worauf sich die Ausscheidung desselben aus Holzessig gründet). Uebermangansäure wird aber dadurch schnell entfärbt; salpetersaures Silberoxid wird nach einiger Zeit zerlegt und Silber reducirt; essigsaures Silberoxid schwärzt sich damit nach einiger Zeit; salpetersaures Quecksilberoxid färbt sich damit nach und nach purpurroth, dann schwarzroth; Chlor bewirkt Trübung und Ausscheidung eines rothen schweren Oels, ähnlich verhält sich Bromwasser; Goldauflösung bewirkt schnell Schwärzung und Ausscheidung von Gold; Platinauflösung bewirkt nach einiger Zeit einen braunen harzigen Niederschlag; Bleiessig und Bleizuckerlösung bewirken in reinem Kreosotwasser keinen Niederschlag, enthält es aber Ammoniak, so entsteht ein weifser Niederschlag; diese Salze dienen also als Reagentien auf die Reinheit des Kreosots; schwefelsaures Eisenoxid trübt sich damit unter Absatz eines braunrothen Niederschlags, der sich in Alkohol unter Abscheidung von schwefelsaurem Eisenoxid*ul* löst, und beim Verdampfen der Lösung ein rothgelbes Harz hinterläfst. Schwefelsaures Kupferoxid-Ammoniak läfst braunes Kupferoxid fallen. Leimlösung fällt das Kreosotwasser nicht, es wirkt auch nicht verändernd auf den thierischen Faserstoff. Die merkwürdigste Wirkung übt aber das Kreosotwasser auf *frisches Fleisch* aus. *Es conservirt es vollkommen,* so dafs es, nachdem es $^1/_2$—1 Stunde in Kreosotwasser gelegen hat,

herausgenommen und in warme Luft gehängt werden kann, *ohne dafs es fault,* sondern es trocknet nach und nach ein *und nimmt ganz die Beschaffenheit von geräucheriem Fleisch an* (aus diesem Grunde gab *Reichenbach* diesem eigenthümlichen Stoff den Namen *Kreosot*). Auf dieser Eigenschaft beruht auch die *blutstillende Wirkung* des Kreosotwassers bei Wunden, es coagulirt das Eiweifs in denselben und macht das Blut stocken, ohne Entzündung oder sonstige üble Nebenzufälle zu erregen. Aber lebende Thiere, Fische, Insekten in Kreosotwasser gebracht, sterben unter heftigen Zuckungen (Wirkung des Holzessigs; die Wirkung des reinen Kreosots siehe oben). Ebenso sterben Pflanzen, mit Kreosotwasser begossen, bald ab (Wirkung der Kohlenmeiler). Todte Pflanzentheile werden aber ebenso wie thierische durch Kreosot vor Verwesung geschützt (Wirkung des Theers auf Holzwerk, Tauwerk u. s. w.). — Obgleich das Kreosot weder sauer noch basisch reagirt, so verbindet es sich doch sowohl mit *Säuren* als *Basen.* Phosphorsäure von 1,135 spec. Gewicht löst $\frac{1}{50}$ Kreosot in der Wärme auf, gleichzeitig nehmen 30 Theile Kreosot 1 Th. Phosphorsäure auf, Citronensäure löst $\frac{1}{20}$ und 1 Th. Kreosot $\frac{1}{10}$ Citronensäure in der Hitze, beim Erkalten der Lösungen scheidet sich wieder ein Theil aus; ähnlich verhalten sich Weinsteinsäure, Paraweinsteinsäure, Kleesäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure. Die Fettsäuren lösen sich reichlich in Kreosot. Kohlenstickstoffsäure wird in der Wärme in jeder Menge aufgelöst, die gelbe Lösung *bleibt auch beim Erkalten klar.* Unter allen Säuren zeigt Essigsäure vorzüglich Affinität zu Kreosot; beide lösen sich im concentrirten Zustande gegenseitig in jedem Verhältnifs auf. Selbst die verdünnte Säure zeigt starke auflösende Kraft auf Kreosot; leichtlösliche Salze scheiden das Kreosot gröfstentheils aus der verdünnten Lösung ab, aber ein Theil Säure bleibt mit dem Kreosot in Verbindung (daher man diese bei der Ausscheidung desselben mit einem Alkali davon trennen mufs). Boraxsäure löst Kreosot auch in beträchtlicher Menge auf, in der Kälte fällt sie wieder heraus; Salzsäure löst nicht mehr Kreosot auf als das Wasser, aber 10 Theile Kreosot lösen ungefähr 1 Th. Säure; reichlicher löst sich Hydriodsäure in demselben. — Zu Kali hat das Kreosot beträchtliche Affinität; trockenes Kalihydrat löst sich darin unter Erwärmung als wasserleeres zu einer dickflüssigen ölartigen Verbindung, und tritt Wasser an den ungelösten Theil ab, welcher darin zerfliefst und etwas Kreosot aufnimmt, ähnlich verhält sich eine concentrirte Kalilösung; aber nach einiger Zeit bilden sich sowohl in der öligen Kreosotlage als in der untern wässerigen Kalilösung Kristalle in perlmutterglänzenden Blättchen von *Kreosot-Kali;* beim Erhitzen schmelzen die Kristalle und scheiden sich gröfstentheils aus der Mutterlauge aus, beim Erkalten des Ganzen erstarren sie wieder. An der Luft zerfliefsen sie und sind in Wasser sehr leicht löslich, daher Kreosot in etwas verdünnter Kalilauge sich reichlich löst. Erhitzt man die Lösung in verschlossenen Gefäfsen, so geht Kreosot mit Wasser über, bei starkem Kaliüberschufs hält aber dieses einen Theil Kreosot hartnäckig zurück. Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden das Kreosot ab. An der Luft röthet und bräunt sich die Verbindung und wird zersetzt, schneller beim Erhitzen. Die stark verdünnte Lösung färbt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, beim Erhitzen färbt sie sich jedoch nach und nach. — Natron verhält sich gegen Kreosot wie Kali. — Kalk und Baryt, in Verbindung mit Wasser, bilden damit schmierige, seifenartige, an der Luft trocken und pulverig werdende, schwerlösliche Verbindungen. Dienen deshalb wahrscheinlich zur einfachsten Darstellung des Kreosots. — Ammoniak löst ebenfalls mit Leichtigkeit Kreosot; die Verbindung wird an

der Luft roth, und ist etwas schwierig vollkommen zu trennen. Kupferoxidhydrat löst sich in Kreosot beim Erwärmen mit brauner Farbe auf. — Auch mehrere *Salze* löst das Kreosot und bildet damit zum Theil eine Art *Doppelsalze*. Sättigt man eine concentrirte Auflösung des Kreosots in Kali vorsichtig mit Schwefelsäure, so bilden sich beim Neutralisationspunkt eine Menge perlmutterglänzende Blättchen von *schwefelsaurem Kreosot-Kali*. Mit Chlorcalcium verbindet es sich innig; die Verbindung wird durch Wärme nicht zerlegt; daher taugt dieses nicht zum Entwässern des Kreosots. Essigsaures Kali, Natron, Zinkoxid und Bleioxid lösen sich in beträchtlicher Menge in der Wärme in Kreosot, beim Erkalten kristallisiren aus den Lösungen kreosothaltige Salze; Grünspan wird durch Kreosot in der Wärme zerlegt, es löst Essigsäure, anfangs auch Kupferoxid mit brauner Farbe, bei Ueberschufs von Grünspan scheidet sich Kupferoxid aus; essigsaures Quecksilber- und Silber-Oxid werden in der Wärme durch Kreosot zerlegt und die Metalloxide reducirt; salpetersaures Silberoxid löst sich kalt in beträchtlicher Menge in Kreosot, beim Erhitzen der Lösung wird das Metalloxid reducirt. — Mit Alkohol, Aether und Essigäther mischt sich Kreosot in jedem Verhältnifs, eben so mit Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Eupion, von welchem letztern es nur schwierig zu trennen ist, durch Erkälten läfst sich die Verbindung einigermafsen trennen, eben so durch wiederholte Destillation und Behandeln mit Kalilauge und Schwefelsäure (siehe Kreosotbereitung). Paraffin zeigt im reinen Zustande wenig Affinität zu Kreosot, aber mit Eupion vermischt löst es sich darin reichlich auf. Naphtalin löst sich darin in grofser Menge. Bernstein und Asphalt lösen sich darin theilweise. Die meisten Harze und Balsame lösen sich leicht in Kreosot, eben so die Fette, ätherische Oele und Camphor; auch Indigblau löst sich darin in der Wärme, so wie mehrere andere Farbstoffe. Die organischen Basen lösen sich sämmtlich leicht in Kreosot; auch Salicin und Menispermin lösen sich darin. Zucker und Gummi sind in Kreosot unlöslich.

Die *Reinheit* des Kreosots ergiebt sich aus den eben angeführten Eigenschaften. Es darf weder sauer noch basisch reagiren. Auf Eupion- und Paraffin-Gehalt prüft man es, indem man es in concentrirter Kalilösung auflöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt, sie darf sich nicht trüben; auch wirkt ein stark eupionhaltiges Kreosot wenig auf die Haut. Picamar giebt sich durch den bittern Geschmack und verdünnte Aetzkalilauge zu erkennen, mit welchem es in der Kälte Kristalle bildet. Das leicht oxidable Princip giebt sich durch die Bräunung desselben an der Luft zu erkennen; schneller noch ist diefs der Fall, wenn es mit überschüssiger Aetzkalilauge der Luft bei gewöhnlicher Temperatur dargeboten wird; oder man löst Kreosot in Wasser und setzt der gesättigten Lösung 1 Tropfen schwefelsaure Eisenoxidlösung zu, der Niederschlag darf nur rothbraun, nicht schwarz aussehen. Ammoniak giebt sich auch zu erkennen durch Bleizuckerlösung, welche das Kreesotwasser nicht trüben darf.

*Anwendung:* Reines Kreosot ist bis jetzt nicht officinell, und kann wegen seiner heftigen Wirkung wohl nicht als Arzneimittel gebraucht werden. Aber das *Kreosotwasser* ist ein höchst wichtiges Arzneimittel! Aeufserlich dient es als vortreffliches Mittel gegen faulende Geschwüre. Selbst gegen Krebs und Caries wurde es mit Erfolg angewendet! Vorzüglich auch als *blutstillendes Mittel* bei Wunden, wegen seiner Fähigkeit, das Eiweifs zu coaguliren. — Hierher gehört wohl die seit mehr als 30 Jahren in Italien gebräuchliche *Aqua Binelli*, deren Bereitung geheim gehalten wird, die aber nach *Berzelius* Versuchen nichts anderes als eine verdünnte wässerige Lösung von (unreinem) Kreosot ist. — Dieselbe oder

eine ähnliche Verbindung ist die in Schlesien gebräuchliche *Aqua empyreumatica*, welche man erhält, indem roher Holzessig mit überschüssigem Kalk oder Kreide gemischt und alles Flüssige langsam (am besten im Wasserbad in geräumigen Gefäfsen) zur Trockne destillirt wird. Sicherer bleibt es immer, reines Kreosot in einer *bestimmten Menge Wasser* zu lösen und als Heilmittel zu dispensiren! Das *verdünnte Kreosotwasser* wird ferner (in Verbindung mit etwas Essigsäure und Eupion) mit vorzüglichem Nutzen zum Erhalten thierischer Theile (anatomischer Präparate), auch zum Austrocknen des Fleisches, anstatt der Räucherung, verwendet. (Wirkung des Rufses, der Glanzrufslösung und des rohen Holzessigs.) — Viele kreosothaltige Substanzen sind zum Theil schon längst officinell, und verdanken wohl vorzüglich diesem Stoff ihre Heilkräfte. Dahin gehören der Holzessig, das geröstete Fleisch, das Pyrothonid u. s. w.

*Picamar* (von *Reichenbach* entdeckt). Man erhält es ebenfalls aus dem Theeröl neben Kreosot u. s. w., indem man das rohe brenzliche Oel mit 8 Theilen Aetzkalilauge von 1,15 spec. Gew. mischt, und das Gemische durch wiederholt abgebrochene Destillation auf ein spec. Gewicht von 1,08 bis 1,10 bringt. In der Kälte schiefsen nach einigen Tagen Kristalle von *Picamar-Kali* an, während Kreosot gelöst bleibt. Man trennt das Picamar-Kali von der Flüssigkeit, zerlegt die gereinigten Kristalle mit einer Säure, und reinigt das abgeschiedene Picamar durch Destillation. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es ist ebenfalls ein farbloses Oel von 1,10 spec. Gew., fühlt sich fettig an, riecht schwach, schmeckt brennend und äufserst *bitter*, daher sein Name von *Pix amarus* (während das höchst scharfe Kreosot einen *süfsen* Nachgeschmack hinterläfst); ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht merklich flüchtig und wird an derselben in der Kälte nicht verändert. In der Siedhitze schwärzt es Mennige (Unterschied von Kreosot). Kocht erst bei 270° und gefriert noch nicht bei —16°; reagirt weder sauer noch basisch. In Wasser ist es höchst wenig löslich, aber in jedem Verhältnifs in Alkohol; eben so in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Steinöl, aber nicht in Eupion; es löst auch nicht Paraffin. Es verbindet sich mit Chlor, Brom, Iod, Schwefel, Selen und Phosphor. Harze löst es auf, aber nicht Cautchuc, und zeigt nur wenig Affinität zu den Fetten. Schwefelsäure löst es unverändert auf, Salpetersäure zerstört es. Kalium entwickelt darin langsam Blasen; salpetersaures Silberoxid wird dadurch reducirt; mittelst eines Dochts brennt es, angezündet, mit rufsender Flamme. — Dafs es giftig wirkt, ist unwahrscheinlich; auf die Lippen wirkt es nicht, wie Kreosot, ein.

Mit Alkalien geht es kristallinische Verbindungen ein. Picamar-Kali wird erhalten, wenn man das Picamar in Kalilauge von 1,15 spec. Gew. in der Wärme auflöst. Beim Erkalten kristallisirt das Picamar-Kali in glänzenden Nadeln, die durch Alkohol von dem anhängenden Kali befreit werden. Es ist in überschüssiger Kalilauge schwer löslich und kann daher aus seiner Lösung durch Kali gefällt werden. Die Kristalle reagiren alkalisch, sie werden durch Wasser in ein basisches Salz zerlegt, indem sich freies Picamar abscheidet. Wenn man Kali nicht im Ueberschusse zusetzt, löst sich das freigewordene Picamar wieder auf. Absoluter Alkohol zerlegt das Picamar-Kali ebenfalls in ein basisches Salz, löst aber das freigewordene Picamar auf. Wasserhaltiger Alkohol löst das Salz in der Wärme, aus dem es beim Erkalten herauskristallisirt. 100 Th. Picamar-Kali gaben 32 Th. kohlensaures Kali, dem entsprechen 21,8 Kali, das Atomgewicht des Picamars wäre demnach = 2117. Die Zusammensetzung ist durch die Elementaranalyse nicht ermittelt, man weifs nur, dafs es, so wie das freie Picamar, Sauerstoff enthält, aus dem Verhalten des Kaliums. — Picamarnatron ist ähnlich der Kaliverbindung, kristallisirt aber leichter. Nach dem Atomgewichte des Kalisalzes besteht es in 100 Th. aus 15,5 Natron und 84,5 Picamar. — Wird Picamar mit kaustischem Ammoniak gemischt, so erstarrt es. Beim Erhitzen wird ein Theil aufgelöst, das Ungelöste schmilzt, erstarrt aber beim Erkalten wieder kristallinisch.

Aus der Lösung kristallisirt das Picamar-Ammoniak. — Wird Picamar-Ammoniak mit Chlorcalcium gemischt, so schiefst nach einiger Zeit das schwerlösliche Kalksalz in Gruppen von concentrischen Nadeln an. Picamar-Baryterde ist ein erdiger Niederschlag.

*Paraffin* (von *Reichenbach* entdeckt). Formel $C_1 H_2$ (*Jul. Gay-Lussac*), $C_{20} H_{42}$ (*Lewy*). Bildet sich bei der trockenen Destillation organischer, besonders harziger und fetter Substanzen, Wachs u. s. w. Esi st Bestandtheil des Rufses, Theers, Thieröls. — Man erhält das Paraffin nach *Reichenbach*, wenn Holztheer vorsichtig destillirt wird, wobei ein schweres und leichtes Oel übergeht; ersteres, unter der zugleich übergehenden wässerigen Flüssigkeit sich ablagernd, sondert man ohne Schütteln von letzterm ab, und destillirt es aufs Neue, so lange noch bei verstärkter Hitze etwas übergeht. Das mit einer Menge Flitter vermengte ölige Destillat vermischt man nach und nach mit gewöhnlichem höchst rectificirten Weingeist, bis starke Trübung und Ausscheidung von Paraffin sich zeigt. Man wäscht das ausgeschiedene Paraffin noch mit Weingeist, löst es in heifsem Alkohol, beim Erkalten kristallisirt es heraus, durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr; durch wiederholtes Lösen und Umkristallisiren wird es weiter gereinigt. Aus *Thiertheer* (Ol. Corn. Cervi) und Steinkohlentheer erhält man es auf ähnliche Weise; nur wird dieses Destillat mehrmals rectificirt, der feine dünnere zuerst übergehende Antheil jedesmal abgesondert und nur das zuletzt übergehende Dickliche mit Alkohol u. s. w. behandelt. Zur völligen Reinigung des Paraffins übergiefst es *Reichenbach* mit dem doppelten Gewicht Vitriolöl, erwärmt bis auf etwa 100° und schüttelt tüchtig, digerirt eine Zeitlang; das vom Vitriolöl getrennte Paraffin wird mit neuen Mengen Schwefelsäure noch 1—2mal ebenso behandelt; die Schwefelsäure zerstört alle anhängende organische Theile; darauf wird es gewaschen, in Alkohol gelöst, erkältet, und das Herauskristallisirte in heifsem Wasser geschmolzen. Auch kann man das paraffinhaltige dickliche Oel des Holz- oder Thier-Theers geradezu nach und nach mit Vitriolöl (etwa $^1/_4$) vermischen, einige Zeit erhitzen, wobei die organischen Stoffe zerstört werden; das obenaufschwimmende öl-(Eupion-) haltige Paraffin reinigt man durch Pressen, Lösen in Alkohol u. s. w. Aus *Wachsbutter* läfst es sich wohl durch Behandeln derselben mit Alkalien, Wasser, Alkohol (*Ettling*) u. s. w. leicht rein darstellen. — Die *Eigenschaften* dieser Substanz sind: Aus seiner Lösung kristallisirt es in zarten Nadeln und Blättchen von schneeweifser Farbe, deren Kernform eine rechtwinkelig 4seitige Säule ist. Zusammengeschmolzen bildet es nach dem Erkalten eine weifse durchscheinende in dünnen Lagen glasartig-durchsichtige Masse von kristallinisch-blättrigem Gefüge und schwachem Perlmutterglanz, dem Wallrath ähnlich, fühlt sich auch jenem ähnlich mehr zart und schlüpfrig als fettig an, ist weich und leicht zerbrechlich, beim Zerdrücken leicht in zarte etwas zähe Blättchen trennbar, macht auf Papier keinen Fettflecken; geruch- und geschmacklos; spec. Gewicht 0,870; ist Nichtleiter der Elektricität; in gelinder Wärme (bei + 43°,75) schmilzt es zu einem farblosen Oel, in verschlossenen Gefäfsen stärker erhitzt, verflüchtigt es sich unverändert und läfst sich überdestilliren. Der Flamme in Masse dargeboten brennt es nicht, dagegen mittelst eines Dochts, oder wenn es unter Luftzutritt bis zum Verdampfen erhitzt wird, läfst es sich leicht entzünden und brennt mit glänzender nicht rufsender Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Merkwürdig ist dieser Körper besonders wegen seinem indifferenten Verhalten gegen andere. Weder Chlor, Salpetersäure, Salzsäure, noch Vitriolöl wirken selbst in der Hitze verändernd darauf (nach *Jules Gay-Lussac* wird es durch rauchendes Vitriolöl allerdings in der Hitze langsam zersetzt), ebensowenig Kalium und Alkalien, mit denen es sich nicht verbindet. (Wegen diesem indifferenten Verhalten gab ihm der Entdecker den Namen Paraffin, von *parum affinis*). In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Alkohol; dagegen lösen es leicht Aether und ätherische Oele, weniger die fetten Oele; mit natürlichen

festen Fetten, Camphor und Naphtalin vereinigt es sich nicht, mit Stearin verbindet es sich. — Officinell ist Paraffin nicht, doch ist es Bestandtheil der Wachsbutter, und kann Anwendung zu Lichtern finden.

*Eupion.* Formel = $C_5 H_{12}$ (*Hefs*). Ist von *Reichenbach* entdeckt und von demselben nach dem griechischen Πιὸν Fett und der Präposition ευ rein, edel, bezeichnend, gebildet. — Es bildet sich unter gleichen Umständen wie das Paraffin bei der trockenen Destillation organischer Substanzen mit demselben. — Man erhält es auch mit Paraffin gemischt bei der Bereitung desselben, und es läfst sich durch vorsichtige wiederholte Destillation von demselben trennen. Am reichlichsten gewinnt man es aus rectificirtem Thieröl, oder aus den Destillationsprodukten des Rüböls, welches man nach und nach in kleinen Mengen mit ungefähr $1/4$ Vitriolöl, unter tüchtigem Umschütteln versetzt, die über der schweren rothen Verbindung stehende hellgelbe Flüssigkeit mit dem gleichen Gewicht Vitriolöl und Zusatz von etwas Salpeter bis zu $3/4$ abdestillirt, welche Operation mit derselben Menge Vitriolöl (ohne Salpeter) wiederholt wird. Durch wiederholtes Waschen mit Kalilauge und Wasser, ferner durch vorsichtiges Destilliren und Entwässern des Destillats unter der Luftpumpe mit Vitriolöl, endlich Behandeln desselben mit Kalium, bis sich dieses nicht mehr färbt, wird es vollkommen gereinigt. — Die *Eigenschaften* dieser Substanz sind: Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare farblose Flüssigkeit, so dünnflüssig als Alkohol, fühlt sich nicht fettig, sondern weniger mild als Wasser an, ein Stopfer damit getränkt, knirscht beim Verschliefsen eines Gefäfses; von angenehmem Geruch und geschmacklos; spec. Gewicht 0,740. Ist flüchtig, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur langsam ohne Rückstand, macht auf Papier einen Oelfleck, der aber nach einiger Zeit verschwindet, kocht bei gewöhnlichem Luftdruck bei +47° und destillirt ohne Veränderung über; ist Nichtleiter der Elektricität. Läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mittelst eines flammenden Körpers entzünden, verbrennt aber, bis zum Kochen erhitzt, oder mittelst eines Dochts, mit glänzender Flamme ohne Rufsabsatz. — Es verhält sich gegen die meisten übrigen Körper eben so indifferent wie Paraffin, wird namentlich weder durch den Sauerstoff der Luft, noch Salpetersäure, Vitriolöl u. s. w., so wie Kalium, Alkalien und schwere Metalloxide verändert oder aufgelöst; Chlor absorbirt es zwar, läfst es aber beim Erwärmen ohne Veränderung wieder fahren. Schwefel und Phosphor löst es in der Kälte nicht, aber in der Wärme, beim Erkalten fallen sie gröfstentheils wieder heraus. — In Wasser ist es *völlig* unlöslich, auch schwerlöslich in gewöhnlichem Alkohol, leichter in absolutem, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Feste Fette, Naphtalin, Camphor, Wachs und Paraffin löst es in ziemlicher Menge. Die meisten Harze löst es nur schwierig und theilweise, aber Cautschuck in der Hitze vollständig, die Lösung trocknet an der Luft zu einem trocknen Firnifs aus. — Nach der Untersuchung von *Hefs* ist es ein Produkt der Schwefelsäure auf Brandöle. Die Zusammensetzung der Brandöle fand *Hefs* = $C H_2$; 6 Atome davon gaben, mit 2 At. Schwefelsäure erhitzt:

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Eupion | = | $C_5 H_{12}$ |
| 1 At. Kohlensäure | = | $C \quad O_2$ |
| 2 At. schweflige Säure | = | $S_2 \quad O_4$ |
| 6 At. Kohlenwasserstoff | = | $C_6 H_{12}$ |
| 2 At. Schwefelsäure | = | $S_2 \quad O_6$. |

*Kapnomor.* Entdeckt von *Reichenbach.* (Der Name von καπνος Rauch und μοῖρα Antheil.) Findet sich ebenfalls im Theeröl des Buchentheers, so wie überhaupt organischer Substanzen. Das Theeröl wird einer fractionirten Destillation unterworfen. In dem zuletzt übergehenden schweren Oele ist Kapnomor, mit Kreosot u. s. w., enthalten. Die im Oele enthaltene Essigsäure wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, das ausgeschiedene Oel aber in Kalilauge von 1,20 spec. Gew. geschüttelt. Die geklärte

Flüssigkeit wird bis zum Kochen erhitzt, um Eupion fortzutreiben, und dann mit Schwefelsäure gesättigt. Das sich dabei ausscheidende Oel wird 3—4 und mehrmals mit Kalilauge von 1,12, dann von 1,08 und endlich von 1,05 spec. Gew. gemischt und bis nahe zur Trockne destillirt, das Destillat wieder auf die eben beschriebene Weise behandelt, bis sich alles ohne Rückstand in sehr schwacher Kalilauge löst. Das letzte, in schwachem Kali unlösliche Oel ist das an Kapnomor reichste. — Zur Entfernung von anhängendem Kreosot wird es nochmals mit Kalilauge von 1,20 spec. Gew. geschüttelt, dann abgenommen, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, wobei sich die Flüssigkeit erwärmt und roth färbt. Hierauf wird sie mit Wasser vermischt, das abgeschiedene Oel abgenommen, die Schwefelsäure mit Ammoniak gesättigt, das sich abscheidende Oel wieder entfernt, und die Flüssigkeit abdestillirt. Gegen das Ende, wenn das Salz trocken zu werden anfängt, destillirt Kapnomor über; dieses wird auf dieselbe Weise nochmals behandelt, dann wieder destillirt und über Chlorcalcium entwässert. Das Kapnomor ist rein, wenn es einen gewürzhaften Geruch hat und mit Schwefelsäure nicht mehr blau wird.

Das Kapnomor ist ein wasserhelles, ungefärbtes, flüchtiges, Licht stark brechendes Oel, von Geruch nach Ingwer, mit einem hintennach stechenden Geschmack. Spec. Gew. = 0,9775; ist Nichtleiter der Elektricität, ganz neutral, kocht bei + 185°, unverändert destillirbar, brennt in einem Docht mit rufsender Flamme. Es löst sich fast nicht in Wasser, doch nimmt es Wasser auf; löst sich in Alkohol und Aether, in flüchtigen, fetten und Brand-Oelen. Es löst Phosphor, Schwefel und Selen. Mit den Salzbildern geht es unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure Verbindungen ein.

Mit Schwefelsäure mischt es sich mit rother Farbe, verbindet sich mit derselben und geht dann Verbindungen mit Basen ein, analog den benzoeschwefelsauren und naphtalinschwefelsauren Verbindungen. Das kapnomorschwefelsaure Kali ist kristallisirbar. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure, Kohlenstickstoffsäure und in eine neue nicht untersuchte kristallisirte Substanz verwandelt. Von den organischen Säuren wird das Kapnomor blofs etwas von Essigsäure gelöst, dagegen löst es viele organische Säuren auf. — Kalium und Natrium werden in Kapnomor wenig verändert, ebensowenig wirken Alkalien und alkalische Erden.

*Cedriret* (von *Reichenbach* entdeckt). Das rectificirte Theeröl wird zur Entfernung der Essigsäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, hierauf durch Behandlung mit Kali von dem darin unlöslichen Eupion, Kapnomor und Mesit befreit, und dann das Kali mit Essigsäure gesättigt. Hierbei scheidet sich aufgelöstes Oel ab und ein Theil bleibt noch mit dem essigsauren Kali in Verbindung, von dem es durch Destillation geschieden wird. Sobald das Uebergehende mit schwefelsaurem Eisenoxidul einen rothen Niederschlag giebt, sammelt man auf, was noch übergeht, diefs ist das *Cedriret*. Es kristallisirt aus einer Eisenvitriollösung in feinen rothen Nadeln, läfst sich entzünden und brennt mit Flamme. In der Hitze wird es zerlegt, Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe, Salpetersäure zersetzt es gänzlich. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl, Eupion, Picamar, Kapnomor und Steinöl. Es löst sich in Kreosot mit Purpurfarbe, und kann durch Alkohol kristallinisch daraus gefällt werden. Es verursacht wahrscheinlich die Farbenänderungen des Holztheers.

*Pittakall* (von *Reichenbach* entdeckt). Wenn man das letzte schwere Destillat vom Theeröl gröfstentheils mit Kali sättigt, so dafs es nur noch schwach sauer ist, und setzt dann Barythydrat zu, so wird das Oel, wenn es an der Luft getrocknet wird, dunkelblau. Nur Baryterde bringt diese Reaction hervor. Die Reindarstellung des Pittakalls ist nicht bekannt gemacht. In reinem Zustande besitzt es folgende Eigenschaften: Aus seinen

Auflösungen gefällt erscheint es in spröden, abfärbenden, dunkelblauen Massen mit Kupfer-Strich und -Glanz. Es ist geschmack- und geruchlos, nicht unzersetzt destillirbar, giebt bei der Destillation Ammoniak. In Wasser ist es unlöslich, löslich aber in Säuren, und nur aus Essigsäure mit unveränderter Farbe durch Alkalien abscheidbar. Die Auflösung in Essigsäure wird durch die kleinste Spur Alkali schon blau gefärbt. — Es verbindet sich mit Thonerde und Zinnoxid, und kann auf Zeuge niedergeschlagen werden, wobei es ein Blau giebt, das durch Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin nicht geändert wird. Darauf bezieht sich der Name Pittakall (von καλλος schön und πιττα Harz). Zusammensetzung unbekannt.

## *Chrysen und Pyren.*

Diese von *Laurent* entdeckte Körper sind Produkte der trocknen Destillation fetter, harziger Körper, so wie der Steinkohlen, und werden aus dem Theer der Leuchtgas-Fabriken durch eine neue Destillation erhalten. Die zuletzt übergehenden Produkte bestehen aus einer gelben oder röthlichen weichen Masse, und einem dicken Oele, in dem sich Kristallblättchen erkennen lassen; der Hauptbestandtheil der in dem Hals der Retorte verdichteten Masse besteht aus Chrysen, in der Vorlage befindet sich das Pyren. Beide lassen sich durch Aether trennen, indem sich das Pyren löst, während Chrysen zurückbleibt. Durch Abkühlung des Aethers, der zum Reinigen des Chrysens gedient hat, in einem Kältegemisch kristallisirt das Pyren aus.

*Chrysen.* Formel $C_3\ H_2$ (*Laurent*). In reinem Zustande gelb, pulvrig, kristallinisch, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether, wenig in siedendem Terpentinöl und daraus kristallisirbar.

Durch Salpetersäure, Brom und Chlor, so wie durch Schwefelsäurehydrat wird Chrysen zersetzt. Sehr kleine Quantitäten Chrysen färben Schwefelsäurehydrat in der Wärme schön grün.

Chrysen schmilzt bei 230—235° und erstarrt kristallinisch nadelförmig, in höherer Temperatur ist es unter theilweiser Zersetzung flüchtig, auf glühenden Kohlen entzündlich.

Der Formel nach besitzt Chrysen die nämliche Zusammensetzung wie *Idrialene*.

Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht aus dem Chrysen eine gelbrothe unlösliche Verbindung (*nitrite de Chrysenase*), sie ist nach der Formel $C_{12}\ H_6\ O_4\ N_2$ zusammengesetzt; durch weitere Behandlung mit Salpetersäure entsteht ein neuer Körper, der nach der Formel $C_{24}\ H_{10}\ N_4\ O_9$ zusammengesetzt ist (*Nitrite de Chrysene*).

*Pyren.* Formel $C_{10}\ H_4$ (*Laurent*). Aus Alkohol kristallisirt das Pyren in rhomboidalen microscopischen Blättchen, es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, aus beiden kristallisirbar, in Terpentinöl ist es leicht löslich; es schmilzt bei 170—180° und gesteht zu einer im Bruch blättrig-kristallinischen Masse; destillirt in höherer Temperatur ohne Veränderung. Durch Schwefelsäure wird Pyren verkohlt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Pyren entsteht eine Verbindung, zusammengesetzt nach der Formel $C_{15}\ H_{10}\ O_4\ N_2$. (*Laurent* bezeichnet sie mit *nitrite de pyrenase.*)

## *Brandöl und Brandharz.*

Die beschriebenen Produkte der trocknen Destillation des Holzes sind stets begleitet von flüchtigen öl-, oder salbenartigen, mehr oder weniger gefärbten Substanzen, welche die Hauptmasse des sogenannten Theers ausmachen. Der Theer enthält eine beträchtliche Menge Ammoniak, von dem sich übrigens eine gewisse Menge auch an Essigsäure gebunden in der wässerigen Flüssigkeit vorfindet.

Durch wiederholte Destillation mit Wasser von den flüchtigsten ölartigen Verbindungen befreit, hinterläfst der Theer eine den Harzen ähnliche Substanz, die sich leicht mit Alkalien verbindet.

## *Produkte der trocknen Destillation der Braunkohle.*

Unter den Produkten der Destillation der Braunkohlen verdient als das Bemerkenswertheste ein butterartiges brenzliches Oel erwähnt zu werden, von dem in der Medicin, nach den Erfahrungen von Dr. *Lucas*, gegen Gicht und Lähmung nützliche Anwendungen gemacht worden sind. Die Braunkohlen enthalten sehr ungleiche Mengen einer durch Alkohol und Aether ausziehbaren Materie, die in ihren Eigenschaften zwischen Harz und Bergtalg steht und vorzugsweise das erwähnte Destillationsprodukt zu liefern scheint. *Bley* erhielt von 36 Pfund Braunkohlen 6 Unzen brenzliches Oel von butterartiger Consistenz, graubrauner Farbe, von durchdringendem Geruch, dem ätherischen thierischen Oele ähnlich, und ein Brandharz, was dem Castoreum sehr ähnlich riecht. Die übergehende wässerige Flüssigkeit besafs eine alkalische Reaction und enthielt schwefelsaures und essigsaures Ammoniak, so wie Salmiak. Nach *Bley* ist das empyreumatische Braunkohlenöl kreosothaltig, und *J. E. Simon* erhielt aus dem Braunkohlentheer durch eine neue Destillation ein flüchtiges paraffinhaltiges Oel, was in sofern sich ähnlich wie flüchtiges Bernsteinöl verhält, als es mit Salpetersäure ein harzartiges Produkt liefert, was identisch ist in allen seinen physikalischen Eigenschaften mit dem sogenannten künstlichen Moschus.

## *Produkte der Destillation der Steinkohlen.*

Die Steinkohlen liefern bei der trocknen Destillation im Anfange derselben vorzüglich brennbare Gase, welche Gemenge sind von Sumpfgas, ölbildendem Gas, Schwefelwasserstoffgas und Wasserstoffgas. Das relative Verhältnifs dieser Gase wechselt je nach der Temperatur, in welcher die Destillation vorgenommen wurde, und kann ziemlich genau durch das specifische Gewicht derselben bemessen werden. Es ist bekannt, dafs ölbildendes Gas durch eine hohe Temperatur zerlegt wird in Kohle, die sich absetzt, und in Sumpfgas, dafs das Sumpfgas zuletzt unter denselben Bedingungen sich zersetzt in Kohle und Wasserstoffgas; es wird durch Schwefel, welcher in allen Steinkohlen in der Form von Schwefelkies enthalten ist, zerlegt in Kohle und Schwefelwasserstoff.

Der in den Fabriken von Leuchtgas erhaltene Theer enthält Ammoniak und eine Menge der merkwürdigsten Produkte, von denen manche stickstoffhaltig sind und den Charakter der organischen Basen besitzen. Die flüchtigen stickstofffreien Produkte sind mehrere an Flüchtigkeit ungleiche Oele, Karbolsäure, Naphtalin etc. Unter den wässerigen Produkten der Destillation verdient hier kohlensaures Ammoniak noch besonders erwähnt zu werden.

## *Karbolsäure und Phenylverbindungen.*

Durch Behandlung des bei der Rectification von Steinkohlentheer erhaltenen flüchtigen Oels mit Kalkmilch erhielt *Runge* eine in Wasser lösliche Verbindung, aus der sich durch Zusatz von Säuren ein ölartiger Körper abschied, welcher die Eigenschaft besafs, mit allen Basen salzartige Verbindungen zu bilden; er ist von ihm unter dem Namen *Karbolsäure* beschrieben worden. *Laurent* erhielt den nämlichen Körper durch Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalilauge an Kali gebunden, er beschrieb ihn als das Hydrat eines organischen Oxids, dem er den Namen *Phenyl* beilegte; der letztere ist in den von der Karbolsäure abgeleiteten Verbindungen beibehalten worden.

Die von *Laurent* untersuchten Verbindungen sind:

| | |
|---|---|
| Karbolsäure | $C_{12} H_{10} O, H_2O$ |
| Karbol-Schwefelsäure | $C_{12} H_{10} O, H_2O, 2SO_3$ |
| Chlorphenessäure | $C_{12} H_6 Cl_4 O, H_2O$ |
| Chlorphenissäure | $C_{12} H_4 Cl_6 O, H_2O$ (identisch mit *Erdmann's* Chlorindoptensäure). |
| Bromphenissäure | $C_{12} H_4 Br_6 O, H_2O$ |
| Nitrophenessäure | $C_{12} H_6 (2N_2O_4) O, H_2O$ |
| Nitrophenissäure | $C_{12} H_4 (3N_2O_4) O, H^2O$ (indentisch mit Picrinsäure). |

*Karbolsäure, Phenylhydrat.* Dieser Körper ist in vorzüglicher Menge in dem rectificirten Steinkohlentheeröl enthalten, was bei 150—200° übergeht. Zur Darstellung schüttelt man dieses Oel mit seinem doppelten Volum einer mäfsig starken Kalilauge, oder Kalkmilch, scheidet die wässerige Schicht von dem obenaufschwimmenden Oele ab und versetzt sie mit Salzsäure, wodurch Karbolsäurehydrat in der Form eines schweren Oels abgeschieden wird. Zur weiteren Reinigung unterwirft man sie der Rectification für sich oder mit Zusatz von 5 p. c. Kalihydrat (*Runge*). Im Anfang geht ein Gemenge von Karbolsäure mit Wasser, zuletzt reines Karbolsäurehydrat über.

Das Karbolsäurehydrat stellt für gewöhnlich eine farblose ölähnliche Flüssigkeit ohne Wirkung auf Lackmus und Curcuma dar, von starkem Lichtbrechungsvermögen. Unter Umständen, deren Grund *Runge* nicht erforschen konnte, erhält man diese Säure kristallisirt und zwar oft in zweizölligen durchsichtigen Nadeln, die bei 15° noch nicht schmelzen; jedoch verliert diese kristallisirte Substanz das Vermögen, ihre feste Form zu behaupten, selbst in verschlossenen Gefäfsen, aus unbekannten Gründen. (*Runge*, Pogg. XXXII. S. 310.)

Die Kristalle des Karbolsäurehydrats, mit Luft in Berührung, werden schnell flüssig; es scheint, dafs eine Spur Feuchtigkeit hinreicht, um sie flüssig zu machen; denn die Analyse der flüssigen und festen Substanz gab *Laurent* sehr nahe die nämliche Zusammensetzung. (Ann. de chimie et de phys. T. III. 841. p. 199.)

Das kristallisirte Karbolsäurehydrat schmilzt bei 34—35° und siedet bei 187—188° (*Laurent*), bei 197,5° (*Runge*); die flüssige Substanz ist farblos durchsichtig, ölartig, im Geruch dem Biebergeil oder Kreosot äusserst ähnlich, der Geschmack ist brennend ätzend. Auf die Haut gebracht entsteht ein Brennen, mit Wasser benetzt erscheint die Stelle weifs und erhaben, sie wird später roth und glänzend und schuppt sich ab. Mit Karbolsäure benetzte Baumwolle auf den Schenkel eines Kaninchens gelegt, bewirkt ein Zusammenziehen des Felles, nach 12 Stunden zeigt sich dieses wie am Muskel angeklebt, hat eine schorfartige Härte und ist wie abgestorben. Auf blutende Wunden gebracht bringt es eine Gerinnung hervor, ohne die Blutung zu stillen.

Das Karbolsäurehydrat besitzt ein spec. Gewicht von 1,062 bei 20° (*Runge*), von 1,065 bei 18° (*Laurent*), es ist in einer Flamme entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, es löst in der Wärme Schwefel und Iod in reichlicher Menge und ohne davon eine Veränderung zu erfahren auf. Durch Chlor und Brom wird es unter Salzsäureentwickelung zersetzt, durch Behandlung mit Salpetersäure geht es in Picrinsalpetersäure über.

Taucht man einen Eichenspan in Karbolsäure und dann in mäfsig starke Salpetersäure, so nimmt er eine dunkelblaue Farbe an, die sehr bald in braun übergeht (*Runge, Laurent*), dieselbe erscheint mit Salzsäure (*Runge*).

Schwefelsäurehydrat läfst sich in allen Verhältnissen ohne Veränderung mit Karbolsäurehydrat mischen, eine Mischung beider zu gleichen Volumtheilen löst sich vollständig in Wasser (*Runge*), sie enthält Karbolschwefelsäure (*Laurent*). Mit Weingeist, Alkohol, Aether ist das Karbolsäurehydrat in allen Verhältnissen mischbar, 100 Theile Wasser lösen

bei 20° 3,26 Theile auf, Zusatz von Kochsalz scheidet den gelösten Theil ölartig ab. (*Runge.*)

Das Verhalten der Karbolsäure zu organischen Stoffen ist ganz interessant, und es soll deshalb, da es mancher nützlichen Anwendungen fähig ist, etwas ausführlicher beschrieben werden.

Indigo löst sich bei 100° in Karbolsäure mit hochblauer Farbe, die Lösung ist mit Alkohol und Aether ohne Veränderung mischbar, sie entfärbt sich übrigens nach einigen Stunden. Cautschuck und Bernstein werden davon nicht gelöst. Colophonium löst sich darin vollständig. Copal zerfliefst darin zu einem dicken fadenziehenden Firnifs, der sich in mehr Karbolsäure vollkommen löst. An der Luft entweicht nach und nach die Karbolsäure und es bleibt ein glänzender Ueberzug zurück, der noch nach 6 Monaten eine weiche Beschaffenheit zeigt.

Abgeschnittene frische Pflanzen verwelken in einer gesättigten wässerigen Karbolsäurelösung sehr schnell. Ins Auge gestrichen verursacht die nämliche Lösung sehr heftigen Schmerz; Blut damit gemischt, gerinnt augenblicklich. Auf Blutegel und Fische wirkt sie äufserst giftig, sie sterben in wenigen Minuten und ohne convulsivische Bewegungen, die todten Thiere trocknen an der Luft ohne zu faulen. Schwache Leimauflösungen werden durch Karbolwasser nicht getrübt, in concentrirten Lösungen entsteht eine milchige Trübung, die bei mehr Wasser verschwindet. Trockner Leim quillt in Karbolwasser nicht auf, sondern verwandelt sich in eine zähe, weifse, klebrige Masse. Eiweifs gerinnt mit Karbolwasser zu einer weifsen fadenartigen Masse, die bei einem Ueberschufs von Eiweifs in Wasser gelöst wird. Die unlösliche Verbindung trocknet zu einer durchsichtigen hornartigen Masse. Milch (Kässtoff) gerinnt mit Karbolwasser nicht, es sondern sich nur einige Flocken ab. Starkriechender Käse verliert im Karbolwasser allen Geruch und wird weich und schmierig.

Durch Kalkmilch enthaarte Thierhaut wird auf der Haarseite, in Karbolwasser liegend, weifs, nach dem Trocknen hornartig und durchscheinend, in Wasser wird sie wieder weich und schlüpfrig wie eine frische Haut, *fault aber nicht mehr*. Ein mit Kalk nicht zubereitetes Hammelfell verhält sich auf eine andere Weise, das Karbolwasser giebt ihm eine lederartige Beschaffenheit, und nimmt ihm die Fähigkeit, in Wasser wieder weich und schlüpfrig zu werden. Schweinsblase wird in Karbolwasser weifs, nach dem Trocknen durchsichtig und spröder. Rohes Rindfleisch nimmt darin eine braune Farbe an, trocknet alsdann zu einer harten Masse ein, die durch Kochen nicht weich wird.

Faulendes Fleisch und faulende Fische verlieren in Karbolwasser augenblicklich ihren Geruch, ebenso Menschenexcremente; Harn damit gemischt, fault nicht. In allen angeführten Fällen geht die Karbolsäure eine Verbindung mit den Thierstoffen ein.

Kalium mit Karbolsäurehydrat zusammengebracht, bewirkt eine Entwickelung von Wasserstoffgas, es entsteht eine feste weifse kristallinische Masse, eine salzartige Verbindung von Kali mit Karbolsäure. (*Runge, Laurent.*)

*Karbolsaure Salze.* Karbolsäure verbindet sich leicht mit Metalloxiden und bildet damit mehrentheils lösliche Salze; sie sättigt die Alkalien vollkommen, allein die Salze besitzen eine alkalische Reaction auf Pflanzenfarben. Kalilauge verliert durch Sättigung mit Karbolsäure ihr Vermögen, das neutrale gelbe chromsaure Bleioxid in rothes basisches Salz zu verwandeln, und Ammoniak damit gesättigt verliert seine ihm eigenthümliche Wirkung auf Kupferoxidsalze.

Alle löslichen karbolsauren Salze ertheilen dem damit getränkten Fichtenholz die Eigenschaft, durch Befeuchten mit Salzsäure nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde intensiv dunkelblau zu werden.

*Karbolsaures Kali.* Diese Verbindung entsteht, wenn man Steinkohlentheeröl mit einer höchst concentrirten Kalilauge mischt; das Ganze er-

starrt meistens zu einer kristallinischen Masse. Trocknes kohlensaures Kali wird von Karbolsäure gelöst, die Mischung entwickelt keine Kohlensäure (*Runge*); durch die Einwirkung von Kalium auf Karbolsäurehydrat erhält man unter Entwickelung von Wasserstoff kristallisirtes karbolsaures Kali, was nach dem Waschen mit Aether rein zurückbleibt. Das trockne Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

*Karbolsaurer Baryt.* *Laurent* erhielt aus Barytwasser, was, mit Karbolsäure übersättigt, zur Austreibung der überschüssigen Säure gekocht und zuletzt im leeren Raume abgedampft worden war, einen kristallinischen Salzrückstand, dessen Zusammensetzung, nach dem Barytgehalt berechnet, der Formel $C_{12}H_{10}O$, $BaO + 2aq$ entspricht.

*Karbolsaurer Kalk.* Kalkhydrat löst sich mit grofser Leichtigkeit in der Karbolsäure unter Abscheidung von Wasser zu einem klaren Syrup, der sich in mehr Wasser vollständig auflöst. In der mit Kalk gesättigten wässerigen Auflösung sind auf 100 Karbolsäurehydrat enthalten 48,35 Kalk. Die Auflösung ist alkalisch und wird durch eingeleitete Kohlensäure theilweise zersetzt. Eine concentrirte wässerige Lösung von karbolsaurem Kalk wird durch Zusatz von Alkohol in weifsen kristallinischen Körnern gefällt. (*Runge.*)

*Karbolsaures Bleioxid.* Die Karbolsäure bildet mit Bleioxid drei Verbindungen. Neutrales karbolsaures Bleioxid ist flüssig, farblos, ölartig, löslich in Weingeist; durch Zusatz von Wasser wird es zersetzt in ein weifses basisches Salz und in Karbolsäure, letzteres erhält man als einen weifsen, frischgefälltem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxid zu einer wässerigen Lösung von Karbolsäure; beim trocknen Erhitzen auf 200° schmilzt dieses Bleisalz und entläfst in höherer Temperatur reine Karbolsäure, später kommen Zersetzungsprodukte derselben. Bei 200° getrocknet enthält dieses Bleisalz 65,08 Bleioxid, was einer Verbindung von 2 At. Karbolsäure mit 3 At. Bleioxid entspricht.

---

*Karbolschwefelsäure, Phenschwefelsäure* (*Laurent*). Formel: $2SO_3$, $C_{12}H_{10}O + aq$ (*Laurent*). Eine Mischung von gleichen Theilen Karbolsäure und Schwefelsäurehydrat löst sich ohne Rückstand in Wasser (*Runge*), mit kohlensaurem Baryt gesättigt bleibt in der Flüssigkeit ein Barytsalz, was durch Abdampfen kristallisirt und durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt wird; es fällt aus einer kochend gesättigten Lösung in Alkohol in Gestalt eines weifsen Breies nieder, der aus sehr kleinen microscopischen Nadeln besteht. An der Luft getrocknet ist es nach der Formel $2SO_3$, $C_{12}H_{10}O$, $BaO$, $4aq$ zusammengesetzt. Drei Atome Wasser entweichen bei 100°. (*Laurent.*)

Aus dem Barytsalz erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure Karbolschwefelsäure, sie schmeckt sauer und trocknet zu einem Syrup ein. Die Ammoniakverbindung dieser Säure ist kristallisirbar, durch Behandlung mit siedender Salpetersäure erhält man damit Picrinsalpetersäure.

## *Zersetzungsprodukte der Karbolsäure durch Chlor und Brom.*

Durch die Einwirkung des Chlors auf Karbolsäure entstehen zwei Zersetzungsprodukte von sauren Eigenschaften. *Laurent*, welcher sie entdeckte, bezeichnet die eine mit *Chlorphenessäure*, die andere mit *Chlorphenissäure*; sie entstehen beide durch Substitution einer gewissen Quantität Wasserstoff in der Karbolsäure durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten Chlor. Bei der Bildung der Chlorphenessäure werden durch die Einwirkung von 8 At. Chlor auf 1 At. Karbolsäure, 4 At. Salzsäure gebildet und die andern 4 At. Chlor treten an die Stelle des hinweggenommenen Wasserstoffs. Eine ganz ähnliche Zersetzung geht bei der Bildung der Chlorphenissäure vor sich.

$$\text{Karbolsäure} = C_{12}\,H_{10}\,O + H_2O$$
$$\text{Chlorphenessäure} = C_{12}\,\left.{H_6 \atop Cl_4}\right\}O + H_2O$$
$$\text{Chlorphenissäure} = C_{12}\,\left.{H_4 \atop Cl_6}\right\}O + H_2O$$

Nach den Untersuchungen von *Laurent* ist die Chlorphenissäure identisch in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung mit *Erdmann's* Chlorindoptensäure, was durch spätere Analysen dieser Säure aus Indigo von *Erdmann* bestätigt worden ist.

*Chlorphenessäure.* Diese Säure besitzt eine ölartige Beschaffenheit und einen höchst durchdringenden Geruch, sie ist nicht in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; durch die Einwirkung von Chlor geht sie in die folgende Säure über.

*Chlorphenissäure.* Am einfachsten und in gröfster Menge erhält man diese Säure, wenn das flüchtige Oel des Steinkohlentheers, was bei 170—190° siedet, mit Chlor theilweise gesättigt, sodann der Destillation unterworfen wird, und das Destillat, von dem man das im Anfange und das zuletzt Uebergehende getrennt hat, einer neuen Behandlung mit Chlor so lange unterwirft, bis es zu einer weichen kristallinischen Masse geworden ist. Man behandelt diese Masse mit wässerigem Ammoniak, bringt die Mischung zum Sieden und läfst die Flüssigkeit nach dem Filtriren erkalten, wo das Ammoniaksalz der Chlorphenissäure kristallisirt, aus dessen Auflösung die Chlorphenissäure durch Zusatz von Salzsäure gefällt wird. Die Chlorphenissäure besteht aus kleinen nadelförmigen Kristallen, welche bei 44° schmelzen und in höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen weifsen langen Nadeln sublimiren. Diese Säure besitzt einen widrigen, sehr haftenden Geruch; sie ist in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol und Aether; sie löst sich in Schwefel- und Salzsäure und giebt mit Salpetersäure behandelt ein kristallinisches Produkt.

Durch die Einwirkung des Broms auf Karbolsäure entsteht *Bromphenissäure*, $C_{12}\,H_4\,Br_6\,O + H_2O$ (*Laurent*). — Mit *salzsaurem Chlorophenis* bezeichnet *Laurent* das von *Mitscherlich* entdeckte Chlorbenzid, $C_{12}\,H_{12}\,Cl_{12}$ oder $C_{12}\,H_6\,Cl_6 + Cl_6\,H_6$. In einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat treten 3 Aeq. Salzsäure aus diesem Körper aus und es bleibt $C_{12}\,Cl_6\,H_6$, eine Verbindung, die *Laurent Chlorphenis* genannt hat, obwohl sie aus den Phenylverbindungen nicht dargestellt werden kann.

## *Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf flüchtiges Steinkohlentheeröl.*

Durch die Behandlung des flüchtigen Steinkohlentheeröls mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, zwei Zersetzungsprodukte, von denen *Laurent* es wahrscheinlich gemacht hat, dafs sie aus der Karbolsäure entspringen. Beide enthalten die Bestandtheile der salpetrigen oder Untersalpetersäure, und sind ziemlich starke Säuren, die mit Basen charakteristische schöne Salze bilden. Die eine dieser Säuren bezeichnet *Laurent* mit *Nitrophenessäure;* die andere, *Nitrophenissäure*, ist identisch mit der aus Seide, Indigo, Salicin etc. auf einem ganz gleichen Wege entstehenden Picrinsalpetersäure. Wir beschreiben nur die erste dieser Säuren, da in Beziehung auf die andere durch *Laurent's* Untersuchung nichts Neues hinzugefügt worden ist.

*Nitrophenessäure.* Formel $C_{12}\,H_6\,N_4\,O_9 + H_2O$ (*Laurent*). Mischt man nach *Runge* gleiche Theile Karbolsäure und Salpetersäure von 1,270 spec. Gewicht, so entsteht unter Erhitzen und Aufbrausen eine rothbräune Materie, welche nach *Laurent*, in der Siedhitze in verdünntem Ammoniak gelöst, nach dem Filtriren und Erkalten unreines nitrophenessaures Ammoniak giebt, was man durch fortgesetzte Kristallisationen reinigt. Zuletzt löst man alles erhaltene Ammoniaksalz in siedendem Wasser und

versetzt die Auflösung mit Salpetersäure, wodurch Nitrophenessäure gefällt wird. Die erhaltene Säure reinigt man zuletzt durch wiederholte Kristallisationen aus heifsem Alkohol.

Die Nitrophenessäure ist hellgelb, in dünnen Blättchen kaum merklich gelb, sie ist geruchlos, in ihren Auflösungen von sehr bitterm Geschmack. Sie kristallisirt in geraden rechtwinklichen Prismen, sie schmilzt bei 104° und gesteht nach dem Erkalten zu einer blättrig-kristallinischen Masse; in einem Luftstrom ist sie unzersetzt flüchtig, rasch und stark erhitzt verpufft sie mit rother Flamme und Rufsabsatz. Sie ist schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser löslich, und wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. In der Wärme löst der Alkohol etwa ein Viertel seines Gewichtes; sie ist löslich in Salzsäure und Schwefelsäurehydrat ohne Zersetzung. Durch kochende Salpetersäure wird sie rasch in Picrinsalpetersäure übergeführt. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung, oder mit Kalk und einem Eisenoxidulsalz, erleidet sie ganz ähnliche Veränderungen wie die Picrinsalpetersäure.

*Nitrophenessaure Salze.* In den nitrophenessauren Salzen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch ein Aeq. Metalloxid, mit Bleioxid bildet sie zwei basische Salze; sie sind mehrentheils von einer glänzend gelben oder rothen Farbe, das Baryt- und Kalisalz sind besonders ausgezeichnet, beide enthalten Kristallwasser, das Kalisalz 1 At., das Barytsalz 5 Atome. Das Silbersalz ist schwerlöslich in Wasser, in verdünnten Auflösungen erhält man keinen Niederschlag, es ist löslich in Weingeist.

Alle diese Salze verpuffen beim Erhitzen; stärkere Säuren scheiden aus ihren Auflösungen Nitrophenessäure ab.

Bezeichnet man die Formel der Nitrophenessäure mit

$C_{12} H_6 (N_4 O_8) O + H_2O$, so ist die der

Picrinsalpetersäure $C_{12} H_4 (N_6 O_{12}) O + H_2O$.

Wie man leicht bemerkt, enthält nach letzterer Formel die Picrinsalpetersäure den ganzen Kohlenstoffgehalt der Karbolsäure.

---

Aus dem über Kupferoxid rectificirten Steinkohlentheeröl hat *Runge* durch Behandlung mit Alkalien und Säure aufser der beschriebenen Karbolsäure noch fünf andere Stoffe erhalten, von denen drei die Eigenschaft besitzen, sich mit Säuren zu verbinden und mit manchen kristallisirbare Salze zu bilden; die beiden andern Produkte sind Säuren.

Die drei basischen Materien nennt *Runge* *Kyanol*, *Leukol*, *Pyrrol*; die zwei Säuren *Brunol-* und *Rosolsäure*. Da die Eigenschaften dieser Körper Interesse darbieten, so sollen in dem Folgenden zuerst ihre Darstellung, sodann ihre Eigenschaften ausführlich beschrieben werden.

Der Weg, auf welchem *Runge* die drei basischen Körper erhielt, ist sehr umständlich und kann kaum eine Methode zur Darstellung genannt werden. Anstatt nämlich das Steinkohlenöl mit einer Säure zu behandeln, um die darin enthaltenen Stoffe in der Form von Salzen von dem Oel zu scheiden, schüttelt *Runge* 12 Steinkohlenöl, 2 Kalkhydrat und 50 Wasser abwechselnd 6—8 Stunden lang, filtrirt die wässerige Auflösung von dem aufschwimmenden Oele ab und unterwirft sie der Destillation, wodurch karbolsaures Ammoniak, Leukol, Pyrrol und Kyanol in die Vorlage übergehen, während im Rückstand Karbol-, Brunol- und Rosolsäure bleibt. Das Destillat übersättigt *Runge* mit Salzsäure und destillirt es zum zweitenmal, wodurch Karbolsäure und salzsaures Pyrrol entfernt werden. Ammoniak, Kyanol und Leukol bleiben an Salzsäure gebunden im Rückstand. Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge werden diese drei Substanzen von der Säure abgeschieden, bei der Destillation gehen sie mit Wasser in die Vorlage über. Das Destillat übersättigt *Runge* mit Essigsäure und unterwirft es einer vierten Destillation, das Uebergehende ist essigsaures Kyanol und Leukol, der gröfste Theil des Ammoniaks bleibt als saures essigsaures Ammoniak zurück. Dem erhaltenen essigsauren

Kyanol und Leukol setzt man Oxalsäure zu und destillirt zum fünftenmal; hierbei wird die Essigsäure abgeschieden, und oxalsaures Kyanol, Leukol und Ammoniak bleiben in der Retorte. So lange hierbei reine Essigsäure übergeht, muſs man zu dem Rückstande neue Portionen essigsaures Leukol und Kyanol zusetzen, bis das Uebergehende Kyanol enthält, was man daran sieht, daſs es Fichtenholz gelb färbt. In diesem Fall ist die zugesetzte Oxalsäure gesättigt. Man dampft nun die Flüssigkeit in der Retorte, welche, wie erwähnt, oxalsaures Kyanol, Leukol und überdieſs noch Ammoniak enthält, im Wasserbade ab; der trockne Rückstand wird zu Pulver gerieben, er ist dunkelbraun, durch eine Materie gefärbt, welche in Alkohol leicht löslich ist. Zu ihrer Entfernung und zur Trennung des Leukol- und Kyanol-Salzes von dem Ammoniaksalze bringt man sie auf ein Filter und wäscht die Masse mit wenig Alkohol so lange, bis sie weiſs geworden. Man fährt alsdann fort, Weingeist von 85 Procent aufzugieſsen, so lange dieser noch etwas auflöst. Durch dieſs Verfahren gewinnt man oxalsaures Leukol und Kyanol in Auflösung, auf dem Trichter bleibt saures oxalsaures Ammoniak zurück. Man bringt die weingeistige Auflösung zur Trockne, löst das Gemenge von Leukol- und Kyanolsalz in der Wärme in wenig Wasser auf und läſst sie durch Verdampfen an der Luft kristallisiren. Zuerst bilden sich Kristalle von oxalsaurem Leukol in schönen Gruppen feiner Nadeln, später kristallisirt oxalsaures Kyanol in nesterartigen Anhäufungen von Blättchen; die letztern sind meistens bräunlich gefärbt. Man sondert beide Salze von einander und reinigt sie durch wiederholtes Auflösen und Kristallisiren aus Wasser und Weingeist. Das oxalsaure Leukol darf sich, mit einer Auflösung von Bleichkalk übergossen, nicht violettblau und Fichtenholzspäne nicht goldgelb färben, diese Reaction gehört dem Kyanolsalze an; letzteres ist schwierig von dem letzten Rest von Leukolsalz zu befreien. Das reine oxalsaure Kyanol darf, zwischen feuchten Fingern zerrieben, nicht phosphorartig riechen.

Man sollte denken, daſs man zwei Destillationen sich ersparen könnte, wenn man das Gemenge von Leukol, Kyanol und Ammoniak, was man durch Destillation der salzsauren Salze dieser Basen mit Natronlauge erhält, geradezu mit Oxalsäure sättigen und wie zuletzt behandeln würde. Auch ist es wahrscheinlich, daſs man durch bloſses Schütteln dieses Destillates mit Aether Leukol und Kyanol in Auflösung erhält.

Aus dem oxalsauren Kyanol erhält man durch Destillation mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eine Auflösung von Kyanol in Wasser, welche das Kyanol beim Schütteln mit Aether an den Aether abgiebt, aus welchem man es durch freiwillige Verdunstung in Gestalt einer farblosen, öligen Flüssigkeit von schwachem aber eigenthümlichem Geruch erhält. Das Kyanol ist flüchtig, es verdunstet an der Luft; es löst sich in Wasser, diese Auflösung besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben; es ist in Aether und Alkohol löslich. Pflanzen und Blutegel sterben in seiner wässerigen Auflösung. Durch Salpetersäure wird es in eine braunschwarze Masse verwandelt. Schwefelsäure färbt es beim Erwärmen braun.

Das Kyanol enthält Stickstoff. Metallsalze werden davon kaum verändert, in Bleisalzen entstehen durch seine wässerige Auflösung weiſse Fällungen. Die Salze des Kyanols sind farblos; essigsaures Kyanol ist bei 100° flüchtig, nicht kristallisirbar.

Versetzt man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschuſs von Kyanol, so erhält man nach dem Eintrocknen eine weiſse, nicht zerflieſsliche Kristallmasse. Beim trocknen Erhitzen geht schwefligsaures Ammoniak über.

*Salpetersaures Kyanol* kristallisirt in farblosen, nicht zerflieſslichen Nadeln; es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

*Salzsaures Kyanol.* Dieses Salz ist im trocknen Zustande sublimirbar. Nach *Runge's* Analyse enthalten 100 Theile dieses Salzes 20,63 Salzsäure.

*Oxalsaures Kyanol.* Aus der wässerigen Auflösung kristallisirt dieses Salz in Blättchen, aus der weingeistigen in sternförmig vereinigten Nadeln, welche bei 100° unveränderlich sind; in höherer Temperatur entweicht

Kyanol, es bleibt ein saures Salz. In Aether, Alkohol und Wasser ist dieses Salz wieder löslich, wie die andern Kyanolsalze.

Der leicht erkennbare Charakter des Kyanols, von dem sein Name abgeleitet ist, besteht darin, dafs es mit einer Auflösung von Bleichkalk eine intensiv veilchenblaugefärbte Flüssigkeit bildet. Schüttelt man 1 Th. Steinkohlentheeröl mit einer Auflösung von 1 Th. Bleichkalk in 20 Th. Wasser, so färbt sich das Oel dunkelroth und die wässerige Flüssigkeit schön blau, ganz wie eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxid-ammoniak. Durch den Bleichkalk wird das Kyanol in eine Säure verwandelt, die mit Basen blaue Verbindungen bildet, sie ist in der Bleichkalklösung an den freien Kalk gebunden. Durch überschüssiges Chlor wird sie zerstört, es entsteht in diesem Fall eine orangegelbe Verbindung.

Als ein zweites Erkennungsmittel des Kyanols kann die Eigenschaft seiner Salze betrachtet werden, Fichtenholz oder weifses Hollundermark intensiv gelb zu färben, eine Farbe, welche dem Chlor widersteht. Was in dem Holze gefärbt wird, ist nicht die Holzfaser, sondern ein aus dem Holze durch Wasser und Weingeist ausziehbarer Stoff; daher Papier, Baumwolle, Leinwand, Wolle und Seide keine gelbe Farbe davon annehmen.

*Leukol.* Das Leukol ist ölartig, riecht durchdringend, namentlich mit feuchter Haut in Berührung phosphorartig; es bildet mit Oxalsäure ein kristallisirendes Salz. Der an Blausäure und Phosphor erinnernde starke Geruch, der sich aus dem Steinkohlenöl entwickelt, wenn es mit Kalkbrei gemischt wird, rührt vom Leukol her.

*Pyrrol.* Dieser Stoff verflüchtigt sich mit der Karbolsäure, wenn die Kalkmilch, welche man mit Steinkohlenöl geschüttelt hat, mit Salzsäure versetzt der Destillation unterworfen wird; es macht einen Hauptbestandtheil der flüchtigen Produkte thierischer Körper aus, und kann aus dem wässerigen empyreumatischen Ammoniak (dem sog. Knochen- oder Hornspiritus) am leichtesten erhalten werden, wenn man beim Sättigen desselben mit einer Mineralsäure die sich entwickelnden Gase (Schwefelwasserstoff und Kohlensäure) durch mehrere Woulfische Flaschen mit Kalkmilch leitet; das sich mit entwickelnde Pyrrol wird von der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Durch Destillation derselben geht es mit Wasser über. Die erhaltene wässerige Auflösung ist farblos, sie riecht nach Teltower Rüben und zeichnet sich dadurch aus, dafs sie durch Salpetersäure hochroth gefärbt wird und einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan eine purpurrothe Farbe ertheilt. In reinem Zustande soll dieser Körper gasförmig seyn; das Pyrrol ist jedenfalls eine sehr eigenthümliche Basis, insofern sie durch Säuren aus ihrer Verbindung im Knochenspiritus ausgetrieben wird.

Sättigt man Steinkohlenöl, was bei der Rectification unmittelbar vor dem Naphtalin übergeht, mit salzsaurem Gas und setzt nachher Wasser zu, so nimmt dieses die salzsaure Verbindung einer organischen Basis auf, die man durch Destillation mit Kalilauge in Form eines farblosen Oels daraus erhält. Ueber Kalihydrat rectificirt, wird es rein erhalten. Diese Basis besitzt keine oder nur eine schwache Reaction auf Pflanzenfarben, sie geht mit allen Säuren im Wasser leicht lösliche Verbindungen ein, und enthält 85,5 Kohlenstoff, 5,32 Wasserstoff, 9,28 Stickstoff. Mit Platinchlorid entsteht in der salzsauren Auflösung ein gelber kristallinischer Niederschlag, nach dessen Platingehalt berechnet diese Basis nach der Formel $C_{18}\ H_{10}\ N_2$ zusammengesetzt ist. (*Hofmann.*)

*Brunolsäure* und *Rosolsäure.* Wenn die alkalische Flüssigkeit, die man durch Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Kalkmilch erhalten hat, mit einer Säure versetzt wird, so scheidet sich ein Gemenge von Karbolsäure, Brunol- und Rosolsäure ab. Unterwirft man das braune Oel mit Wasser der Destillation, so geht Karbolsäure über und es bleibt in der Retorte ein brauner pechartiger Rückstand, welcher die letztgenannten Säuren enthält. Man löst ihn in etwas Weingeist und mischt diese Lösung mit Kalkmilch, wodurch rosolsaurer Kalk entsteht, der mit rosenrother

Farbe in Auflösung bleibt; brunolsaurer Kalk scheidet sich in der Form eines braunen Niederschlags ab.

Durch Behandlung des braunen Niederschlags mit Salzsäure wird der Kalk entfernt, es bleibt Brunolsäure in braunen Flocken zurück.

Zur Darstellung der Rosolsäure ist es am zweckmäfsigsten, wenn die rohe Kalkverbindung, die man durch Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalkmilch erhalten hat, im Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft und mit $^1/_3$ Weingeist vermischt wird, wo sich nach einigen Tagen hochroth gefärbte Kristalle von rosolsaurem Kalk absetzen. Man reinigt sie durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdampfen, Zerlegen mit Essigsäure und Wiederauflösen in Kalkmilch. Wenn endlich die rosolsaure Kalkauflösung mit einer reinen rothen Farbe erscheint, so wird durch Zusatz von Essigsäure die Rosolsäure abgeschieden.

*Rosolsäure.* Die Rosolsäure ist eine harzartige Masse von orangegelber Farbe, sie löst sich in Alkohol, nicht in Wasser, sie giebt mit geeigneten Beitzen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Krapp und Cochenille gleichen; sie ist ein Produkt der Einwirkung des Alkali's auf das Steinkohlenöl; die alkalische Auflösung, welche anfangs farblos ist, wird durch stundenlanges Kochen roth und setzt in der Ruhe rosolsauren Kalk ab.

*Brunolsäure.* Diese Säure begleitet die Rosolsäure, sie ist glasig, braun, leicht zu pulvern.

## *Naphtalin.* Formel $C_{10}H_8$. Atomgew. = 814,29.

Es wurde zuerst von *Garden* in dem Steinkohlentheer beobachtet, dann von *Kidd* ausführlicher beschrieben und benannt. Es bildet sich nach *Reichenbach* stets, wenn die trockene Destillation organischer Materien bei einer sehr hohen Temperatur vorgenommen wird, oder wenn die Destillationsprodukte einer grofsen Hitze ausgesetzt, z. B. durch glühende Röhren geleitet werden. Andere glauben, dafs in jedem Theer Naphtalin enthalten sey in brenzlichen Oelen gelöst, und sich daraus leicht darstellen lasse, wenn diese zerstört werden, sey es nun durch erhöhte Temperatur (*Dumas*), oder durch die Einwirkung von Sauerstoff oder Chlor (*Laurent*). Auch bildet sich Naphtalin bei der Kienrufsbereitung, bei der Zersetzung des ölbildenden Gases durch Chlor, nach *Peligot* ebenfalls neben Benzon bei der Destillation von benzoesaurem Kalk und bei der Zersetzung des Camphors in glühenden Röhren; auch bei der Destillation von weifsem Pech wird es erzeugt (*Pelletier* und *Walter*).

*Kidd* erhielt es, als er Steinkohlentheer tropfenweise in einen rothglühenden Cylinder leitete, vermischt mit den übrigen condensirbaren Destillationsprodukten. Nach *Laurent* wird Steinkohlentheer, der längere Zeit an der Luft gestanden hat, bis zur Verdampfung alles Wassers in offenen Gefäfsen erhitzt und alsdann der Destillation unterworfen. Zuerst geht ein gelbes, an der Luft schwarz werdendes Oel über, was bei Abkühlung bis zu — 10° Naphtalin absetzt; später enthält das Oel so viel Naphtalin, dafs es von selbst zu einer weichen Masse erstarrt; zu Ende der Operation geht eine klebrige, orangegelbe, an Paranaphtalin sehr reiche Masse über. Leichter noch erhält man nach demselben das Naphtalin rein, wenn man von gewöhnlichem Steinkohlentheer die Hälfte abdestillirt; durch das Destillat wird mehrere Tage lang Chlorgas geleitet, wobei sich Salzsäure entwickelt, die sich nebst einer rothen Flüssigkeit zum gröfsten Theile in der Vorlage verdichtet; das ganz schwarz gewordene Oel wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und von einer nicht näher untersuchten Substanz befreit, die durch Ammoniak in weifsen Flocken gefällt wird, welche sich bald zu grünen starkriechenden Kugeln vereinigen; dann bis zur Verkohlung destillirt, das Destillat bis — 10° abgekühlt, das Oel von dem sich absetzenden Naphtalin durch Pressen getrennt und dieses durch Lösen in Alkohol gereinigt. Auf diese Weise erhielt *Laurent* sehr bedeutende Ausbeute.

Das Naphtalin ist kristallinisch, durchsichtig, farblos, riecht eigenthümlich, in der Ferne nicht unangenehm, schmeckt brennend aromatisch. Bei langsamem Abdampfen der alkoholischen Lösung, sowie bei langsamer Sublimation kristallisirt es in dünnen Tafeln. Aus einer Lösung in 10 Th. Alkohol schiefst es in schillernden Kristallschuppen an; das spec. Gewicht des geschmolzenen ist 1,048. Es schmilzt bei 79°, kocht bei 212° und das spec. Gew. seines Gases ist 4,528 (*Dumas*). Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht über, ist schwer entzündlich und brennt mit leuchtender stark rufsender Flamme. Es besitzt weder alkalische noch saure Reaction, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem nur wenig löslich, doch wird die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten trübe; es löst sich in 4 Th. kochendem Alkohol, die Lösung gesteht beim Erkalten; auch in Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es leicht löslich; aus seiner warm gesättigten Lösung in Terpentinöl soll es in prismatischen Kristallen mit pyramidaler Zuspitzung anschiefsen. Es vereinigt sich mit Säuren. Seine Verbindungs- und Zersetzungsprodukte mit Schwefelsäure und Salpetersäure siehe unten. Von Salzsäure wird es nur wenig gelöst mit rother Farbe; in Essigsäure und Oxalsäure ist es leicht ebenfalls mit rother Farbe löslich, die heifs gesättigte essigsaure Lösung gesteht beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Die durch Einwirkung von Chlor und Brom entstehenden Produkte siehe unten.

## *Verhalten des Naphtalins zu Schwefelsäure.*

Wenn man Naphtalin in Schwefelsäurehydrat bei 90° bis zur Sättigung löst und die syrupdicke Auflösung an der Luft offen stehen läfst, so erstarrt sie durch Wasseranziehung zu einer schmutzig violetten, ganz festen Masse. Dasselbe kann durch Zumischen von einer kleinen Menge Wasser bewirkt werden. Auf einem trockenen Ziegelstein unter einer Glocke liegend, wird die Masse grauweifs und trocken, sie besteht aus glimmer- oder talkartigen Blättchen, welche sich in Wasser und Alkohol mit grofser Leichtigkeit lösen, sie bestehen aus einem kristallisirten Gemenge von zwei wasserfreien Säuren, von *Naphtalinunterschwefelsäure* und *Naphtinunterschwefelsäure*. (*Wöhler.*)

*Naphtalinunterschwefelsäurehydrat.* $C_{20}\ H_{16}\ S_2\ O_5$? in dem Barytsalz (*Berzelius*). Die aus dem Bleisalz dieser Säure durch Schwefelwasserstoff dargestellte saure Flüssigkeit giebt beim Abdampfen im leeren Raum über Schwefelsäure eine farblose, harte, kristallinische, spröde Masse, welche nach *Regnault* 3 At. Wasser enthält, bei 100° schmilzt und nach dem Erkalten wieder kristallinisch erstarrt, bei höherer Temperatur tritt unter Ausscheidung von sublimirendem Naphtalin Zersetzung ein; sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, an feuchter Luft zerfliefslich, von saurem bittern Geschmack; in der Wärme abgedampft wird die Auflösung gelb, zuletzt braun; die gelbe Auflösung giebt, mit Bleioxid gesättigt, einen gelben bleioxidhaltigen Niederschlag und weifses naphtalinunterschwefelsaures Bleioxid.

*Naphtalinunterschwefelsaure Salze* Alle bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser Säure mit Basen sind in Wasser, viele davon auch in Alkohol löslich; die Salze haben einen bittern metallischen Geschmack, an der Luft erhitzt verbrennen sie mit Flamme. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht schwefelsaures und schwefligsaures Kali.

*Naphtalinunterschwefelsaurer Baryt, kristallisirt.* $C_{20}\,H_{16}\,S_2\,O_5$, BaO, $H_2O$ (*Berzelius*). Aus Wasser kristallisirt besitzt es die Form von kleinen Schuppen, aus Alkohol kristallisirt es in ziemlich grofsen, durchsichtigen, glänzenden Blättern, welche an der Luft matt werden und bei 100° alles Kristallwasser verlieren. 100 Theile Wasser lösen nach *Regnault* bei 15° 1,13, bei 100° 4,76 Theile auf.

*Naphtalinunterschwefelsaures Bleioxid.* $C_{20}\ H_{16}\ S_2\ O_5$, PbO (*Berzelius*). Das oben erwähnte trockene Gemisch der beiden Säuren, die man aus Naphtalin durch die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat erhält, löst man zur Darstellung dieses Salzes in Wasser und sättigt die Auflösung

mit kohlensaurem Bleioxid. Man erhält unlösliches schwefelsaures Bleioxid, während das naphtalin- und naphtin-unterschwefelsaure Bleioxid in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Man dampft zur Kristallisation ein und trennt beide Salze durch Alkohol. Das naphtalinunterschwefelsaure Bleioxid ist in heifsem Alkohol löslich und daraus kristallisirbar, das naphtinunterschwefelsaure Bleioxid wird nur in sehr geringer Menge davon aufgenommen. Aus Alkohol kristallisirt dieses Salz in schuppig verwebten Blättchen, durch freiwillige Verdunstung in ausgebildeten, in Blättchen wie Glimmer spaltbaren Kristallen. Nach *Regnault* bildet die Naphtalinunterschwefelsäure noch zwei basische Salze mit Bleioxid, wovon das eine doppelt, das andere 4mal soviel Bleioxid enthält wie das neutrale.

*Naphtinunterschwefelsäure.* $C_{11}$ $H_9$ O, $S_2$ $O_5$ (*Berzelius*). Diese Säure ist in dem bei der Darstellung des naphtalinunterschwefelsauren Bleioxids erhaltenen, in Alkohol unlöslich zurückbleibenden Bleisalze enthalten, und kann daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffsäure erhalten werden. Im leeren Raume über Schwefelsäurehydrat trocknet die wässerige Lösung dieser Säure zu einer blättrig-kristallinischen Masse ein, welche stets etwas braun gefärbt ist, sie schmeckt sauer und bitter, wird an der Luft nicht feucht und färbt sich im Sonnenlicht stärker; ihre wässerige Lösung ist gelb, sie löst sich in Alkohol.

*Naphtinunterschwefelsaure Salze.* Die Salze, welche die Naphtinunterschwefelsäure mit Basen bildet, sind den naphtalinunterschwefelsauren ähnlich; sie schmecken bitter, werden in der Hitze unter Sublimation von etwas Naphtalin und Bildung von schwefliger Säure zerstört; sie sind in Wasser leicht-, in Alkohol schwerlöslich; sie sind schwierig in regelmäfsigen Kristallen zu erhalten, meistens stellen sie unkristallinische Massen dar.

*Faraday* erhielt bei der Sättigung der Auflösung des Naphtalins in Schwefelsäurehydrat mit Baryt noch ein anderes Barytsalz, was sich von den vorherbeschriebenen dadurch unterscheidet, dafs es beim Erhitzen in der Luft nicht mit Flamme verbrennt, sondern blos verglimmt; es bleibt mit dem schwefelsauren Baryt, der sich abscheidet, gemengt und kann durch siedendes Wasser ausgezogen werden. Es hinterläfst nach der Calcination 41,93 (*Faraday*) bis 42,4 (*Berzelius*) schwefelsauren Baryt, und ist nicht näher untersucht.

Nach *Berzelius* enthält die Mutterlauge von der Bereitung der beiden naphtalinunterschwefelsauren Bleisalze noch ein drittes Bleisalz, dessen Säure nicht untersucht worden ist.

## *Verhalten des Naphtalins zu wasserfreier Schwefelsäure.*

Läfst man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in ein Gefäfs treten, worin Naphtalin im Schmelzen erhalten wird, so verwandelt sich das Naphtalin unter Absorption der Schwefelsäure in eine syrupdicke, schön rothe Flüssigkeit. Bei Ueberschufs von Naphtalin entsteht hierbei *Sulfonaphtalin* und *Sulfonaphtalid*, bei Ueberschufs von Schwefelsäure bildet sich *Glutinunterschwefelsäure* und die ebengenannten Körper, wiewohl beide in geringerer Menge; das *Sulfonaphtalin* entsteht ebenfalls bei der Behandlung des Naphtalins mit Schwefelsäurehydrat.

*Glutinunterschwefelsäure.* Vermischt man die gesättigte Verbindung des Naphtalins mit wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser und neutralisirt die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und dampft ab, so scheidet sich glutinunterschwefelsaures Natron in Gestalt einer pechartigen Masse ab; man läfst das vorhandene schwefel- und kohlensaure Natron auskristallisiren, und vermischt die Mutterlauge, so wie das vorher abgeschiedene in wenig Wasser wieder aufgelöste Natronsalz, mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure, wodurch die Glutinunterschwefelsäure gefällt wird; sie ist terpentin- oder pechähnlich zähe, von brauner Farbe; man trocknet sie bei 50° bis zum Verjagen aller Salzsäure, löst sie in wässerigem Ammoniak und vermischt mit einer sehr verdünnten kochenden

Lösung von essigsaurem Bleioxid; es entsteht hierdurch ein gelbbrauner Bleiniederschlag, welcher einen harzähnlichen Körper enthält, das glutinunterschwefelsaure Bleioxid bleibt gelöst; die farblose Auflösung giebt nach dem Filtriren und Verdampfen reines glutinunterschwefelsaures Bleioxid, aus dem man die Säure durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure gewinnt.

Die Glutinunterschwefelsäure stellt trocken eine durchsichtige, glasartige, nicht kristallinische, harte Masse dar, von schwach gelber Farbe; sie schmeckt säuerlich, etwas bitter, löst sich in Wasser und Alkohol leicht, schwieriger in Aether. Die mäfsig concentrirte wässerige Lösung wird durch starke Salzsäure milchähnlich trübe, die Säure setzt sich daraus allmählig in farblosen, durchsichtigen, zähen, klebrigen Tropfen ab. Die Salze sind mehrentheils löslich, nicht kristallisirbar; das Kalisalz giebt mit Kalihydrat ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali.

*Sulfonaphtalin* und *Sulfonaphtalid*. Bei einem Ueberschufs von Naphtalin bleibt nach der Aufnahme von wasserfreier Schwefelsäure, wenn die gewonnene rothe Verbindung mit Wasser vermischt wird, eine Masse ungelöst, welche diese beiden Verbindungen nebst freiem Naphtalin enthält. Durch anhaltendes Sieden mit Wasser bis zum Verschwinden alles Naphtalingeruches kann das Naphtalin entfernt werden, Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid bleiben in diesem Fall in Gestalt eines in der Kälte erstarrenden Talges zurück. Beide werden durch Behandlung mit wasserhaltigem Alkohol getrennt, worin das erstere leicht löslich, das andere unlöslich ist.

Das *Sulfonaphtalin*, Formel $C_{20}\ H_{16}\ SO_2$ (*Berzelius*), kristallisirt aus der weingeistigen Auflösung warzenförmig, es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 70° C. und erstarrt zu einer durchsichtigen, durch Reiben sehr elektrisch werdenden Masse, bei höherer Temperatur wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Es löst sich nur wenig in Wasser, leichter in siedendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten pulverförmig oder in klaren Tropfen niederfällt. Durch Königswasser wird es allmählig gelöst, ohne dafs der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird. Von kochender Kalilauge wird es nicht angegriffen; nur durch Verbrennen mit einem Gemenge von Salpeter mit kohlensaurem Kali kann der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt werden.

Die Naphtalinunterschwefelsäure enthält die Elemente von Sulfonaphtalin und Schwefelsäure, doch kann sie mit diesem Körper nicht hervorgebracht werden.

Das *Sulfonaphtalid*, Formel $C_{24}\ H_{20}\ SO_2$ (*Berzelius*), bleibt bei der Darstellung des Sulfonaphtalins als ein in Alkohol sehr wenig lösliches Pulver zurück. Durch Kochen mit wasserfreiem Alkohol wird es, wiewohl schwierig, gelöst, die heifse Auflösung setzt es beim Erkalten in kristallinischen Körnern ab; es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt nicht bei 100° und liefert bei trockner Destillation schweflige Säure; in einem schwachen Luftstrom erhitzt giebt es ein kristallinisches und ein nicht kristallinisches Sublimat. Gegen Königswasser und Kali verhält es sich wie Sulfonaphtalin; es ist in Aether wenig löslich.

Diese beiden Verbindungen, sowie die Glutinunterschwefelsäure und Naphtalinunterschwefelsäure sind von *Berzelius*, die Naphtalinschwefelsäure von *Faraday* entdeckt worden.

## *Zersetzungsprodukte des Naphtalins und einiger Verbindungen desselben durch Salpetersäure.*

Durch die Einwirkung siedender Salpetersäure auf Naphtalin entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene Produkte, welche auf gleichen Kohlenstoffgehalt mit dem Naphtalin weniger Wassersoff und eine gewisse Menge Untersalpetersäure ($N_2\ O_4$) enthalten. Alle diese Produkte sind von *Laurent* entdeckt worden, sie besitzen nach ihm folgende Zusammensetzung:

Nitronaphtalase $C_{20}\ H_{12}\ (N_2\ O_4) = C_{20}\ H_{14}\ N_2\ O_4$
Nitronaphtalese $C_{40}\ H_{12}\ (N_4\ O_8) = C_{20}\ H_{12}\ N_4\ O_8$
Nitronaphtaleise $C_{20}\ H_{11}\ (N_5\ O_{10}) = C_{40}\ H_{22}\ N_{10}\ O_{20}$
Nitronaphtalise $C_{20}\ H_{10}\ (N_6\ O_{12}) = C_{40}\ H_{10}\ N_6\ O_{12}$

*Nitronaphtalase.* Dieser Körper bildet vierseitige zugespitzte Prismen von gelber Farbe, er schmilzt bei 43°, gesteht bei 54° (?), sublimirt in gelinder Wärme und verbrennt in höherer Temperatur mit einer schwachen Verpuffung; er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und daraus kristallisirbar; er ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und wird von Chlor und Brom zersetzt; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird von Wasser daraus wieder gefällt, in der Wärme tritt Zersetzung ein. Durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat wird er mit rother Farbe gelöst, wässerige Kalilauge ist ohne Wirkung. Bei Destillation mit Aetzkalk erhält man Ammoniak, ein braunes Oel und ein dickes gelbes Liquidum, was in Aether nicht löslich ist, *Laurent* fand darin in 100 Theilen 89,08 C, 5,09 H und 5,83 O.

*Nitronaphtalese,* entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch weitere Behandlung mit Salpetersäure. Es stellt ein kristallinisches farbloses Pulver dar, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; es schmilzt und sublimirt bei 185°, rasch und stärker erhitzt erfolgt Zersetzung mit Detonation; es ist unlöslich in Wasser, wenig in heifsem Alkohol, leichter in Aether. In Schwefelsäurehydrat in der Wärme löslich und daraus kristallisirbar; Salzsäure und Salpetersäure sind ohne Wirkung. Kalilauge damit gekocht färbt sich braun und entwickelt Ammoniak. Bei Destillation mit Kalk erhält man damit *Ammoniak, Naphtalin* und ein braunes Oel. Im Rückstand bleibt Kohle.

*Nitronaphtaleise.* Kristallisirt in federartig vereinigten Nadeln von schwach gelber Farbe, es ist unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, es schmilzt in siedendem Alkohol zu Oeltropfen, scheint ohne Veränderung zu destilliren, wird durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat aufgelöst und beim Kochen vollkommen zersetzt, löst sich in Salpetersäure und ist daraus kristallisirbar.

*Nitronaphtalise.* Dieser Körper entsteht durch mehrtägiges Sieden von Naphtalin mit Salpetersäure; er stellt Nadeln oder verlängerte gezähnte Lamellen dar, deren Form ein scharfes Prisma mit rhombischer Basis ist; von schwach gelblicher Farbe, geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig in siedendem Alkohol und Aether, er schmilzt nach *Marignac* etwas über 100°, nach *Laurent* bei 210°, auf einem Blech erhitzt leicht flüchtig, in einem geschlossenen Gefäfse hingegen entzündet er sich, einen Rückstand von Kohle hinterlassend. In Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat ist er in gelinder Wärme löslich. Durch eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol wird er zersetzt. (*Marignac, Laurent.*)

*Nitronaphtale.* Diefs ist das letzte Produkt der Zersetzung des Naphtalins durch Salpetersäure, es wird aus einem der vorher beschriebenen Produkte durch Hinwegnahme von Kohlenstoff gebildet. Das Nitronaphtale ist farblos oder schwach gelblich, es ist unter allen Verbindungen dieser Klasse das in Alkohol und Aether schwerlöslichste; die Kristalle sind klein und stellen schiefe Säulen mit rechtwinklicher Basis dar; es schmilzt bei 215° C., in seinen übrigen Eigenschaften verhält es sich wie das vorhergehende Produkt, mit dem es in seiner Zusammensetzung eine grofse Aehnlichkeit hat. *Laurent* giebt dafür die Formel $C_{38}\ H_{10}\ O_{11}\ N_6$, welche um 1 At. Sauerstoff und 2 At. Kohlenstoff von dem Nitronaphtalise differirt.

## *Zersetzungsprodukte der obigen Verbindungen mit Alkalien.*

*Nitronaphtalesinsäure.* Entsteht aus dem Nitronaphtalese beim Auflösen und Kochen mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat, und wird aus dieser Auflösung durch verdünnte Salpetersäure gefällt. Diese

Säure stellt ein braunschwarzes, unkristallinisches, geschmack- und geruchloses Pulver dar, was in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Mit Alkalien bildet sie Verbindungen von brauner Farbe.

Nach den Analysen *Laurent's* ist diese Säure nach der Formel $C_{32}$ $H_{18}$ $N_6$ $O_8$ zusammengesetzt (gefunden 62,2 C — 3,2 H — 13,1 N — 21,5 O. Atomgewicht unbekannt).

Die Nitronaphtalesinsäure löst sich in Salpetersäure und erfährt beim Sieden damit eine Veränderung. Zusatz von Wasser bringt in dieser Auflösung einen flockigen gelben Niederschlag hervor, der in der Wärme verpufft und in Alkohol und Alkalien löslich ist. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdampfen eine andere kristallinische Säure.

*Nitronaphtaleseinsäure.* Wird auf die nämliche Weise mit dem Nitronaphtaleise erhalten und besitzt die nämlichen Eigenschaften wie die Nitronaphtalesinsäure. Die Analyse gab 51,5 C — 2,6 H — 31,5 O — 14,4 N. (*Laurent.*)

*Nitronaphtalisinsäure.* Das Nitronaphtalise giebt ein ähnliches Produkt, wenn es durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat zersetzt wird, ebenso das Nitronaphtale. Seine Zusammensetzung ist nach *Marignac* $C_{12}$ $H_6$ $N_2$ $O_8$.

## *Nitronaphtalsäure.*

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin entstehen neben den beschriebenen Produkten noch mehrere andere, welche entschieden saure Eigenschaften besitzen; sie bleiben in der von den Kristallen getrennten sauren Mutterlauge zurück, welche man erhält, wenn man Naphtalin bis zum Verschwinden des obenaufschwimmenden öligen Körpers (Nitronaphtalase) mit Salpetersäure gekocht und erkalten gelassen hat. Die saure Mutterlauge vermischt man mit Wasser, trennt durch ein Filter das niederfallende Nitronaphtalese und dampft sie bis zur Syrupconsistenz ab, wo sich nach dem Erkalten Kristalle der Nitronaphtalsäure absetzen. Die Mutterlauge, in der sie sich gebildet haben, giebt beim Neutralisiren mit Ammoniak und Verdampfen zwei Ammoniaksalze, das erste ist nitronaphtalsaures Ammoniak, das zweite phtalsaures Ammoniak. Die letzten Mutterlaugen enthalten noch eine oder zwei leichtlösliche Säuren, welche durch Fällung mit Barytwasser und Zersetzung des Barytniederschlags durch Schwefelsäure daraus erhalten werden können.

*Nitronaphtalsäure.* Durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt erhält man die Nitronaphtalsäure in schönen rhomboidalen Tafeln oder durch Abstumpfung der spitzen Winkel in sechsseitigen Blättchen von schwach gelblicher Farbe, sie sind in kaltem Wasser schwer-, in heifsem leichtlöslich, und lösen sich in Alkohol und Aether. Durch trockene Destillation schmelzen die Kristalle, verlieren Wasser und verwandeln sich in wasserfreie Säure, in stärkerer Hitze tritt Zersetzung ein unter Entwickelung von salpetriger Säure; es bleibt Kohle im Rückstand. Nach *Laurent's* Analyse ist diese Säure nach der Formel $C_{16}$ $H_{10}$ $N_2$ $O_{12}$ zusammengesetzt; sie ist eine zweibasische Säure. (*Marignac, Laurent.*)

Bei sehr gelindem Schmelzen verliert diese Säure 2 At. Wasser, es sublimirt wasserfreie Nitronaphtalinsäure in schönen weifsen zolllangen Nadeln, ihre Formel ist $C_{16}$ $H_6$ $N_2$ $O_{10}$. (*Marignac, Laurent.*)

Das Silbersalz dieser Säure ist weifs, unlöslich in Wasser, es enthält 1 At. wasserfreie Säure in Verbindung mit 2 At. Silberoxid. (*Marignac.*) Das Ammoniaksalz enthält 2 Aeq. Ammoniumoxid, $C_{16}$ $H_6$ $N_2$ $O_{10}$, 2 Ad $H_4$ O.

Zerlegt man nitronaphtalsaures Bleioxid mit Schwefelwasserstoff, so erhält man Schwefelblei und eine farblose schwachsaure Flüssigkeit, die sich selbst überlassen gelblich, zuletzt braunschwarz wird und einen braunschwarzen Körper fallen läfst, der sich beim Kochen leicht und schnell und in gröfserer Menge bildet, er ist löslich in Alkohol, nicht in Salzsäure, Aether und Wasser. Wird die von dem Schwefelblei abfiltrirte

Flüssigkeit nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs sogleich mit essigsaurem Bleioxid versetzt, so entsteht ein nach der Formel $C_{16}H_8N_2O_9 + 3PbO$ zusammengesetzter Niederschlag, in welchem, wie es scheint, eine neue Säure enthalten ist, die man als Nitronaphtalsäure betrachten kann, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff sich vertreten findet. (*Marignac.*)

## *Phtalsäure.*

Diese Säure bildet sich bei der Behandlung des Naphtalins mit Salpetersäure, leichter und in gröfserer Menge bei Behandlung des Naphtalinchlorids ($C_{10}H_8Cl_4$) mit Salpetersäure, wo man als zweites Produkt einen flüchtigen, aus Kohlenstoff, Chlor, Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Körper erhält.

Bei der Darstellung der Phtalsäure aus Naphtalinchlorid (Chlornaphtales) bleibt sie in der Salpetersäure gelöst, aus welcher man sie beim Verdampfen und Abkühlung in kleinen zu einem Haufwerk vereinigten Kristallen von unbestimmbarer Form erhält. Werden diese Kristalle der Sublimation unterworfen und die sublimirte Säure durch anhaltendes Kochen in siedendem Wasser gelöst, so erhält man das Hydrat der Phtalsäure in dünnen 4- oder sechsseitigen Tafeln, welche einem schiefen rhomboidalen Prisma anzugehören scheinen. Bei 120° verlieren sie kein Wasser. Die Formel der kristallisirten Säure ist $C_{16}H_{12}O_8$. (*Marignac, Laurent.*)

*Wasserfreie Phtalsäure.* Die kristallisirte Säure enthält 2 At. Wasser, die sie bei der Sublimation verliert. Die sublimirte Säure erhält man in langen, biegsamen, weifsen Nadeln von Seidenglanz, deren Form einem rhombischen Prisma angehört; sie ist kaum löslich in kaltem Wasser, wird bei anhaltendem Kochen damit gelöst und diese Auflösung giebt beim Erkalten Kristalle der wasserhaltigen Säure. Die Formel der wasserfreien Säure ist $C_{16}H_8O_6$. (*Marignac.*)

*Phtalsaures Ammoniak, saures.* Kristallisirt leicht in dünnen rhombischen oder sechsseitigen Tafeln; die Kristalle sind farblos, ziemlich löslich, sie verlieren bei 120° kein Wasser. Formel $C_{16}H_8O_6\left\{\begin{matrix}N_2H_8O\\H_2O.\end{matrix}\right.$

*Phtalsaures Silberoxid.* Weifser leichter kristallinischer Niederschlag, behält leicht und hartnäckig salpetersaures Ammoniak zurück, ist etwas löslich in Wasser. Formel $C_{16}H_8O_6, 2AgO$. (*Marignac.*)

## *Phtalimide.*

Eine Auflösung von wasserfreier Phtalsäure in Ammoniak giebt bei der Kristallisation eine aus feinen, kleinen biegsamen Nadeln bestehende Masse, die sich leicht in Wasser löst. Die Auflösung reagirt sauer; die Zusammensetzung dieser Kristalle wird durch die Formel $C_{16}H_8\left.\begin{matrix}O_5\\N_2H_4\end{matrix}\right\}$ ausgedrückt, es ist mithin wasserfreie Phtalsäure, worin 1 At. Sauerstoff vertreten ist durch 1 At. Amid. Die wässerige Auflösung giebt heifs mit salpetersaurem Silberoxid gefällt, kristallinische weifse glänzende Schuppen, welche gleiche Atomgewichte Phtalimid und Silberoxid enthalten.

In siedendem Wasser gelöst und eine Zeitlang im Sieden erhalten verwandelt sich dieses Amid in saures phtalsaures Ammoniak. (*Marignac.*) Trocken auf 120° erhitzt verliert dieser Körper 1 Atom Wasser, er verliert seine leichte Löslichkeit im Wasser, seine saure Reaction und geht in den Körper über, den *Laurent* bei der trocknen Destillation des sauren phtalsauren Ammoniaks erhalten und als Phtalimid beschrieben hat. Die Formel des letzteren ist $C_{16}H_{10}N_2O_4$.

### *Produkte der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin.*

Die Zusammensetzung der von *Laurent* entdeckten, durch die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin entstehenden Produkte ist folgende:

| | |
|---|---|
| Naphtalin | $C_{20}\ H_{16}$ |
| Salzsaures Chlornaphtalase | $C_{20}\ H_{16}\ Cl_4 = C_{20}\ H_{14}\ Cl_2 + Cl_2\ H_2$ |
| Chlornaphtalase | $C_{20}\ H_{14}\ Cl_2$ |
| Salzsaures Chlornaphtalese | $C_{20}\ H_{16}\ Cl_8 = C_{20}\ H_{12}\ Cl_4 + Cl_4\ H_4$ |
| Chlornaphtalese | $C_{20}\ H_{12}\ Cl_4$ |
| Perchlornaphtalese / Salzsaures Chlornaphtalose | $C_{20}\ H_{12}\ Cl_{12} = C_{20}\ H_8\ Cl_8 + Cl_4\ H_4$ |
| Chlornaphtalise | $C_{20}\ H_{10}\ Cl_6$ |
| Chlornaphtalose | $C_{20}\ H_8\ Cl_8$. |

*Chlornaphtalase, salzsaures.* (Naphtalinchlorür, *Berzelius.*) Dieser Körper ist das erste Produkt der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin, es ist in reinem Zustande eine ölartige gelbliche Flüssigkeit, schwerer wie Wasser und darin unlöslich, mischbar mit Aether und Alkohol. Durch Destillation für sich oder über Kalihydrat trennen sich davon die Elemente von 1 Aeq. Salzsäure und man erhält:

*Chlornaphtalase* von ölartiger Beschaffenheit, farblos, flüchtig, destillirbar.

*Salzsaures Chlornaphtalese,* bildet sich bei der Sättigung des Naphtalins mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur neben der ersten Verbindung und bleibt nach Behandlung mit kaltem Aether rein zurück. Es stellt ein weifses kristallinisches Pulver dar, nicht in Wasser, wenig in heifsem Alkohol, in 30 siedendem Aether löslich und daraus in farblosen rhomboidalen Tafeln kristallisirbar, schmilzt bei 160°, wird durch den Einflufs einer höheren Temperatur in Chlornaphtalese und Salzsäure zersetzt; eine ähnliche Zersetzung erfolgt bei Destillation mit Kalihydrat, oder beim Auflösen und Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, wobei sich Parachlornaphtalese bildet. Beim Kochen mit Salpetersäure erhält man damit Phtalsäure, Oxalsäure und ein flüchtiges Produkt.

*Chlornaphtalese,* kristallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen, schmalen rhombischen Prismen, ist geschmacklos, geruchlos, leicht in Aether und Alkohol löslich und daraus kristallisirbar, schmilzt und erstarrt bei 44°. Destillirbar ohne Zersetzung. Erleidet durch Säuren und Alkalien keine Veränderung. Verwandelt sich durch Behandlung in der Kälte mit Chlor in *Perchlornaphtalese.*

*Parachlornaphtalese.* Dieser Körper, welcher die nämliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie der vorherbeschriebene besitzt, kristallisirt in spitzen kleinen Lamellen, schmilzt bei 28° und erstarrt bei 18—20°. Durch Chlor verwandeln sich beide Körper in Chlornaphtalose. Ein dritter ölartiger Körper von derselben Zusammensetzung entsteht bei Destillation des salzsauren Chlornaphtalese.

*Perchlornaphtalese.* Das mit Chlor in der Kälte gesättigte Chlornaphtalese hinterläfst diesen Körper nach Behandlung mit Aether; in warmem Aether gelöst kristallisirt er daraus in kleinen, sehr glänzenden, ausgebildeten schiefen rhombischen Prismen; die Kristalle sind geruch- und geschmacklos, in kaltem Alkohol wenig löslich, leichter in Aether, sie schmelzen und erstarren bei 141°. Durch weitere Einwirkung von Chlor in der Wärme verwandelt sich dieser Körper in *Chlornaphtalose,* dasselbe Produkt erhält man durch Einwirkung von Kalihydrat.

*Chlornaphtalis.* Entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalase und Nitronaphtalese, so wie bei der Sättigung des Naphtalins mit Chlor. Das Chlornaphtalis ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether; kristallisirt in federförmig vereinigten kleinen Nadeln oder in unregelmäfsigen sechsseitigen

Prismen; die Kristalle sind weich, knetbar wie Wachs, sie schmelzen bei 75° und erstarren beim Erkalten kristallinisch. Destillirt ohne Veränderung und ist in Schwefelsäurehydrat in der Wärme löslich. Chlor geht damit eine Verbindung ein.

*Chlornaphtalos.* Entsteht aus den vorherbeschriebenen Chlorverbindungen, so wie aus dem Nitronaphtalase und Nitronaphtalese durch Einwirkung des Chlors in der Wärme, es ist das letzte Produkt dieser Einwirkung. Das Chlornaphtalos ist weifs, farb- und geruchlos, löslich in Aether und Alkohol, kristallisirt in langen Nadeln von rhombischer Basis, welche bei 126° schmelzen und sich bei Destillation unzersetzt verflüchtigen. Ein diesem Körper gleich zusammengesetztes Produkt entsteht, wenn der bei der Destillation des salzsauren Chlornaphtalese erhaltene ölartige Körper, von dem festen kristallisirbaren getrennt, der Einwirkung des Chlors und einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat unterworfen wird; er ist fast weifs, kristallisirt in schiefen rhombischen Prismen, ist wenig löslich in Alkohol und Aether und unterscheidet sich wesentlich von dem vorhergehenden durch seinen Schmelzpunkt 160°.

Brom bildet die folgende Gruppe von Verbindungen.

Bromnaphtalese $C_{20}\ H_{14}\ Br_2$
Bromnaphtalese $C_{20}\ H_{12}\ Br_4$.

Durch die Einwirkung von Brom auf Chlornaphtalase entstehen:

Salzsaures Chlorbromnaphtalose $C_{20}\ H_8\ Cl_4\ Br_4 + H_4\ Br_4$
Chlorbromnaphtalose $C_{20}\ H_8\ Cl_4\ Br_4$.

## *Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf einige der beschriebenen Chlorverbindungen des Naphtalins.*

Bei der Behandlung des salzsauren Chlornaphtalase mit Salpetersäure erhält man aufser Phtalsäure und Oxalsäure noch ein flüchtiges Produkt, was sich zum Theil in Salpetersäure gelöst, theils in Gestalt schwerer Oeltropfen in die Vorlage begiebt. Durch Rectification des Destillates für sich geht dieser Körper zuerst über, durch Waschen mit etwas Kalilauge und neue Destillation erhält man ihn rein, farblos, durchsichtig, von 1,685 spec. Gewicht, siedet über 100°, von sehr starkem, die Augen reizenden Geruch, dem Chlorcyan ähnlich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Wird durch Säuren und wässerige Alkalien nicht verändert. Mit metallischem Quecksilber erwärmt wird er zersetzt, es entsteht Quecksilberchlorür, Kohlensäure und Stickoxidgas. Diese merkwürdige Verbindung ist von *Marignac* entdeckt worden, sie enthält Chlor, Kohlenstoff und die Elemente der Untersalpetersäure und ist nach der Formel $C\ Cl_2\ N_2\ O_4$ zusammengesetzt.

## *Chlornaphtalinsäure.*

Wenn die butterartige, in warmem Wasser schmelzbare Masse, die man durch anhaltendes Hinüberleiten von Chlorgas über Naphtalin erhält, mit siedender Salpetersäure eine Zeitlang behandelt wird, so erhält man eine saure Auflösung, welche Phtalsäure und Oxalsäure enthält, und ein zweites in der Wärme ölartiges Produkt, was bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Der Hauptbestandtheil desselben ist Chlornaphtalinsäure, die man daraus erhält, wenn es bis zur Sättigung in siedender schwacher Kalilauge gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und erkalten gelassen wird. Man erhält auf diese Weise Chlornaphtalinsäurehydrat, das man durch wiederholte Verbindung mit Kali, Auflösung des Kalisalzes in siedendem schwachem Alkohol und Zusatz von Salpetersäure beim Erkalten kristallisirt erhält. Das Chlornaphtalinsäurehydrat ist gelb, durchscheinend, geruchlos und unveränderlich an der Luft; es ist in Wasser nicht merklich löslich, schwierig in Aether und heifsem Alkohol. Aus letzterem kristal-

lisirt sie in höchst feinen fadenförmigen Verzweigungen, ähnlich gewissen Schimmelvegetationen, oder in unregelmäfsigen kurzen glänzenden Prismen; sie schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten in rechtwinklichen Blättern, destillirt und sublimirt ohne Veränderung, löst sich in Schwefelsäurehydrat und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. Die Formel dieser Säure ist $C_{20}\ H_{10}\ Cl_2\ O_6$ oder $C_{20}\ H_8\ Cl_2\ O_5 + H_2O$. In den Salzen ist das Wasseratom ersetzt durch 1 At. Metalloxid (MO). Die Salze sind von ausgezeichneter Schönheit, gelb oder carminroth, meistens sehr wenig löslich in Wasser. Das Kalisalz ist $C_{20}\ H_8\ Cl_2\ O_5 + KO + H_2O$. Das Barytsalz $C_{20}\ H_8\ Cl_2\ O_5$, BaO. (*Laurent.*)

Bei der Behandlung des salzsauren Chlornaphtalise erhielt *Laurent* noch zwei andere Produkte, das eine, *Oxichlornaphtalose*, $C_{20}\ H_8\ Cl_4\ O_2 + H_2O$, ist gelb, glänzend, schmilzt bei 98° und bildet bei der Sublimation schiefwinkliche Blätter, es löst sich in Schwefelsäurehydrat mit braunrother Farbe, Zusatz von Wasser fällt es aus dieser Auflösung; geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Chlornaphtalinsäure über. Ein anderer hierbei entstehender Körper, *Oxichlornaphtalènose*, $C_{18}\ H_8\ Cl_6\ O$, stellt weifse glänzende Nadeln dar, welche unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether sind und bei 160° schmelzen.

## *Zersetzung des Nitronaphtalase durch Schwefelwasserstoff.*

*Naphtalidam.* — Organische Salzbasis, entdeckt von *Zinin.* Formel: $C_{20}\ H_{18}\ N_2$ (*Zinin*).

Zur Darstellung dieser interessanten Verbindung übergiefst man 1 Th. Nitronaphtalase mit 10 Th. Weingeist und setzt so viel Schwefelammonium hinzu, bis sich in gelinder Wärme alles gelöst hat und ein schwacher Geruch nach Schwefelammonium bleibt. Die Auflösung enthält schwefelwasserstoffsaures Naphtalidam und überschüssiges Schwefelammonium, beide gelöst im Weingeist. Durch Sättigung derselben mit verdünnter Schwefelsäure entsteht schwerlösliches schwefelsaures Naphtalidam unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefelsaurem Ammoniak. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse prefst man aus und reinigt das schwefelsaure Naphtalidam durch mehrmaliges Kristallisiren. Zuletzt übersättigt man die gesättigte wässerige Auflösung desselben mit Ammoniak, wo sich in der Ruhe das Naphtalidam in seidenglänzenden feinen weifsen, flach zusammengedrückten Nadeln abscheidet. Das Naphtalidam schmilzt bei 50° und siedet bei 300°, wobei es ohne Zersetzung destillirbar ist. An der Luft wird es durch Sauerstoffaufnahme violett. Es besitzt einen eigenthümlichen starken unangenehmen Geruch und einen bittern pfefferartigen Geschmack, es ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Auflösungen besitzen keine alkalische Reaction, es verbindet sich mit allen Säuren zu wohlkristallisirbaren Salzen; die Verbindungen mit Wasserstoffsäuren sind wasserfrei, die mit Sauerstoffsäuren enthalten, wie die correspondirenden Ammoniaksalze, 1 Aeq. Wasser. Mit Platin- und Quecksilber-Chlorid geht es Doppelverbindungen ein.

*Schwefelsaures Naphtalidam.* Löst man Naphtalidam bei gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure und setzt Wasser zu, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit weifsen schuppigen Kristallen des neutralen schwefelsauren Salzes. An der Luft wird es roth gefärbt. Das *phosphorsaure Naphtalidam* ist leichtlöslich in kochendem Alkohol und Wasser, das pyrophosphorsaure hingegen sehr schwer löslich in diesen Flüssigkeiten. Das mit verdünnter Säure bereitete salpetersaure Naphtalidam ist kristallisirbar, durch concentrirte Salpetersäure wird es dunkelviolett gefärbt und in ein braunes, leicht in Alkohol mit violetter Farbe lösliches Pulver verwandelt. Mit *Oxalsäure* bildet diese Basis ein saures und ein neutrales Salz. Das letztere enthält 2 At. Wasser.

Das salzsaure Salz ist in weifsen Nadeln bei 200° sublimirbar, ziemlich in Wasser, leichter jedoch in Alkohol und Aether löslich. Es enthält 1 Aeq. Naphtalidam auf 1 Aeq. Salzsäure.

Eine Auflösung von Quecksilbersublimat giebt mit einer weingeistigen Lösung von Naphtalidam einen gelblichen käseartigen Niederschlag. Die Doppelverbindung des salzsauren Naphtalidams mit Platinchlorid besteht aus gleichen Aequivalenten von beiden und stellt ein bräunlich-grüngelbes kristallinisches Pulver dar.

Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von salzsaurem Naphtalidam, so färbt sie sich violett unter Abscheidung eines braunen Pulvers. Bei dem freiwilligen Verdampfen der stark sauren Flüssigkeit kristallisirt eine neue Verbindung in langen goldgelben Nadeln.

*Nitronaphtalese* giebt nach *Zinin*, auf dieselbe Weise wie Nitronaphtalase behandelt, eine neue, in feinen rothen Nadeln kristallisirende Basis, die sich mit Salzsäure zu einem weifsen feinschuppigen Salze verbindet.

---

## *Ueber die Constitution des Naphtalins und einiger seiner Verbindungen.*

Das Verhalten des Naphtalins zum Chlor und einiger seiner Chlorverbindungen zur Salpetersäure erklärt sich auf eine einfache Weise, wenn man sich das Naphtalin als eine Verbindung von zwei Kohlenwasserstoffen denkt:

$$\text{Naphtalin } C_{20}\,H_{16} = \begin{cases} C_{16}\,H_8 \\ C_4\,H_8 \end{cases}$$

Durch die Einwirkung des Chlors in der Kälte geht der Kohlenwasserstoff $C_4\,H_8$ eine Verbindung mit demselben ein. Die Zusammensetzung des salzsauren Chlornaphtalose, Chlornaphtalese und Chlornaphtalase würde hiernach seyn:

$$\text{Chlornaphtalase} = \begin{cases} C_{16}\,H_8 \\ C_4\,H_6\,Cl_2 + Cl_2\,H_2 \end{cases}$$

$$\text{Chlornaphtalese} = \begin{cases} C_{16}\,H_8 \\ C_4\,H_4\,Cl_4 + Cl_4\,H_4 \end{cases}$$

$$\text{Chlornaphtalose salzsaures} = \begin{cases} C_{16}\,H_8 \\ C_4\,Cl_8 + Cl_4\,H_4 \end{cases}$$

$$\text{Chlornaphtalose} = \begin{cases} C_{16}\,H_8 \\ C_4\,Cl_8 \end{cases}$$

Da sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin Oxalsäure einerseits und auf der andern Phtalsäure bildet, da man ferner durch Behandlung des salzsauren Chlornaphtalose mit Salpetersäure ein flüchtiges Chlor- und Kohlenstoff-haltiges Produkt und die nämliche Säure erhält, so scheinen offenbar die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome des Naphtalins zweierlei Verbindungen anzugehören, von denen in der einen der Wasserstoff durch Chlor ausgetauscht und der Kohlenstoff ganz oder zum Theil hinweggenommen werden kann, während die andere Kohlenwasserstoffverbindung, als Radikal betrachtet, in ihrer Zusammensetzung sich gleich bleibt; mit 6 Atomen Sauerstoff würde diese letztere Phtalsäure ($C_{16}\,H_8 + 6O$) und durch Ersatz von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq Untersalpetersäure, Nitronaphtalinsäure $\left.\begin{matrix} C_{16}\,H_6 \\ N_2\,O_4 \end{matrix}\right\} + O_6$ bilden. (*Marignac.*)

Diese Ansicht ist sehr wahrscheinlich und sie verspricht, wenn sie auf die sauerstofffreien ätherischen Oele übertragen und durchgeführt werden kann, genügende Aufschlüsse über ihr bei gleicher Zusammensetzung verschiedenes Verhalten.

### *Verhalten des Naphtalins zu den fetten Körpern.*

Eine Mischung von gleichen Theilen Naphtalin und Schweineschmalz, die man mehrere Wochen der Luft aussetzt, wird unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureentwickelung schwarz. Bei Behandlung der Masse mit Aether bleibt eine Verbindung ungelöst, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs wie 4 : 3 enthält. Durch Kristallisation aus Alkohol erhält man sie in dicken graulichen Blättern von Seidenglanz, weich im Anfühlen, zwischen den Fingern erweichend.

Bei Anwendung von mehr Schweineschmalz entsteht der nämliche Körper und mit demselben eine eigenthümliche Säure, welche *Rossignon*, der diese Verbindungen entdeckte, *Naphtoleinsäure* nennt, sie ist halbflüssig, gelb und durchscheinend, von empyreumatischem Geruch.

### *Paranaphtalin.*

*Anthracen (Laurent).* Entdeckt von *Dumas* und *Laurent* unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen.

Formel nach dem spec. Gewicht seines Dampfes $C_{30}$ $H_{24}$. (*Dumas, Laurent.*)

In den bei 19° übergehenden Produkten der Rectification des Steinkohlentheers ist eine reichliche Menge Paranaphtalin enthalten, was sich daraus beim starken Abkühlen in kristallinischen Körnern (nicht in Blättern) absetzt; man prefst es zwischen Papier und reinigt es am besten durch wiederholte Destillationen, bei denen Naphtalin, wenn es beigemischt ist, im Anfang übergeht.

Das Paranaphtalin ist weifs, blättrig-kristallinisch, von geringerem Glanze wie Naphtalin, schmilzt bei 180°, destillirt bei 300°, in niedriger Temperatur sublimirt es in Kristallblättchen, deren Form nicht bestimmbar ist. Es ist unlöslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol und Aether und kristallisirt daraus in Flocken. Am leichtesten löst es sich in Terpentinöl und kann daraus in körnigen Kristallen erhalten werden. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 6,7323 (berechnet; — gefunden 6,741, *Dumas & Laurent*).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Paranaphtalin mit schmutzig-grüner Farbe.

### *Zersetzungsprodukte des Paranaphtalins durch Salpetersäure.*

*Laurent* erhielt durch Behandlung des Anthracens mit Salpetersäure folgende Reihe von Verbindungen:

| | |
|---|---|
| Anthracene | $C_{30}$ $H_{24}$ Paranaphtalin. |
| Nitrite d'Anthracenase | $C_{30}$ $H_{22}$ $O + N_2$ $O_5$ *unbekannt.* |
| Binitrite d'Anthracenèse | $C_{30}$ $H_{20}$ $O_2 + 2N_2$ $O_5$ |
| Trinitrite d'Anthracenuse | $C_{30}$ $H_{18}$ $O_5 + 3N_2$ $O_5 + 3H_2O$ |
| Nitritre d'Anthracenise | $C_{30}$ $H_{16}$ $O_4 + N_2$ $O_5$ |
| Nitrite d'Anthracenose | $C_{30}$ $H_{16}$ $O_4 + N_2$ $O_5 + H_2O$ |
| Anthracenuse | $C_{30}$ $H_{14}$ $O_5$ |
| Chloranthracenuse | $C_{30}$ $H_{20}$ $Cl_4$. |

### *Destillationsprodukte des Alaunschiefers (Ampelit, Brogniart)*

Unterwirft man Alaunschiefer der trocknen Destillation, so erhält man neben brennbaren Gasen ein Brandöl von dicklicher Consistenz. Einer Rectification bei steigender Temperatur unterworfen, läfst sich daraus eine Reihe flüchtiger Oele darstellen, deren Siedpunkt von 80° bis 300° zunimmt. Das bei 80 bis 85° übergehende Oel, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und über Kalihydrat rectificirt, ist farblos, von 0,714 spec. Gew., der Naphta in seinen Eigenschaften und Zusammensetzung ähnlich; es enthält in 100 Theilen 86 Kohlenstoff, 14 Wassestoff (*Laurent*). Das

bei 169° übergehende Oel, mit concentrirter Schwefelsäure und Kalihydrat gemengt, besitzt alle Eigenschaften des Eupion, es gab in 100 Theilen 85,60 Kohlenstoff, 14,50 Wasserstoff. (Eupion, was *Laurent* analysirte, gab ihm 85,30 Kohlenstoff und 15,10 Wasserstoff.)

*Ampelinsäure.* Behandelt man die durch Rectification des Alaunschiefertheers bei 150° übergehenden Produkte in einer Retorte mit Salpetersäure, so gehen flüchtige Oele über und aus der Säure in der Retorte erhält man beim Verdampfen und Abkühlen weifse Flocken, welche, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und durch Destillation zuletzt gereinigt, *Ampelinsäure* darstellen. Diese Säure ist farb- und geruchlos, beinahe unlöslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 260° und sublimirt in höherer Temperatur. Sie brennt auf glühende Kohlen geworfen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Sie verbindet sich mit Alkalien zu sehr löslichen Salzen. (*Laurent.*)

Aus dem flüchtigen Oel des Steinkohlentheers, welches zwischen 130 bis 160° siedet, erhielt *Laurent* durch eine ähnliche Behandlung eine saure Flüssigkeit, welche, mit Ammoniak neutralisirt und zur Trockne abgedampft, an Alkohol ein Ammoniaksalz abgiebt, aus dem man durch Zusatz von Salpetersäure eine der Ampelinsäure in ihren Eigenschaften ähnliche oder gleiche Säure erhält. Die Analyse derselben gab 60,0 Kohlenstoff, 4,4 Wasserstoff und 55,6 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{14}\ H_{12}\ O_6$. 0,100 ampelinsaures Silberoxid hinterliefsen 0,0446 Silber, diefs giebt für das Atomgewicht der wasserfreien Säure 1572, es sollte seyn 1613. (*Laurent.*)

*Ampelin.* Ueber dieses ölartige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Produkt der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf das zwischen 200 und 280° kochende Oel des Alaunschiefertheers siehe Ann. de chim. et de phys. T. LXIV. pag. 326.

*Retinit* oder *Retinasphalt* ist ein bisweilen in den Braunkohlen vorkommendes fossiles Harz von graugelber, brauner oder rother Farbe, geringem Glanz, harzartigem Bruch, von 1,07—1,35 spec. Gew., leicht schmelzbar und entzündlich, mit leuchtender, rufsender Flamme brennend mit Hinterlassung von wenig Asche. Von 100 Th. werden 91 durch Alkohol gelöst mit rothbrauner Farbe. Reiner Aether, so wie Terpentinöl und Petroleum lösen nur wenig von diesem Harze. Es verbindet sich mit Alkalien, die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkalien. Der unlösliche Rückstand ist ebenfalls in Aether schwerlöslich, aber löslich in Alkalien. Es schmilzt schwierig und zersetzt sich. Bei der trocknen Destillation des Retinits entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, ein etwas dickflüssiges Oel und sehr wenig Essigsäure wurden erhalten, aber kein Ammoniak und keine Bernsteinsäure.

Aehnliche fossile Harze sind in Bovey in England gefunden und von *Johnston* und *Hatchet* untersucht worden, wovon 55 pCt. in Alkohol löslich waren; auch am Cap Sable in Nordamerika ist ein ganz ähnliches gefunden und von *Troost* darin 55½ Th. in Alkohol löslichen Harzes nachgewiesen worden.

*Thomson* beschreibt ein im Aeufseren ähnliches Harz von Highgate-Hill in England, welches aber kaum an Alkohol etwas Lösliches abgiebt, härter als Colophonium ist, ein spec. Gew. von 1,046 hat, von Aether undurchsichtig, weifs und zerdrückbar, von Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt, von Alkalien nicht gelöst wird.

*Retinsäure.* — Formel: $C_{21}\ H_{28}\ O_3$. (*Johnston.*) Durch Ausziehen des Retinasphalts aus dem Braunkohlenlager bei Bovey mit Weingeist und Verdampfen des Filtrats erhalten. — Hellbraun, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 137°, zersetzt sich bei höherer Temperatur und geht mit Silber- und Bleioxid Verbindungen ein.

*Hatchetin* kommt in England bei Merthyr-Tydwill und in Schottland am Loch-Fyne in Torf- und Steinkohlenlagern vor und ist von *Conybeare* untersucht. Er ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Alkalien wirken nicht darauf. Der englische ist hellgrünlichgelb durchscheinend, schmilzt bei 76°, hinterläfst bei der Destillation wenig Kohle. Der schottische ist farblos, leichter als Wasser, voll Luftblasen, hat ein spec. Gewicht von 0,608, nach dem Schmelzen von 0,983, schmilzt bei 47°, fängt bei 143° an zu destilliren. *Johnston* untersuchte *Hatchetin* von Glasmorganshire, dessen Schmelzpunkt bei 64° lag und dessen spec. Gew. 0,916 war; er war am leichtesten in kochendem Aether löslich, die Lösung gerinnt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Lange an der Luft liegend schwärzt er sich. Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf; Schwefelsäure verkohlt und zersetzt ihn beim Erhitzen; er fand darin 85,91 Kohlenstoff und 14,62 Wasserstoff.

*Scheererit*, von *Könlein* in Braunkohlenlagern bei Utznach am Zürchersee entdeckt. Er findet sich dort in den noch fast unveränderten Kieferstämmen. Man löst ihn in kochendem Alkohol, aus dem er beim Abdampfen und Erkalten kristallisirt. Es ist farblos durchscheinend, perlmutterglänzend, schwerer als Wasser, geruch- und geschmacklos, fühlt sich fettig an, schmilzt bei 45°. Es destillirt bei 200° eine farblose Flüssigkeit über, die sich in einen festen und flüssigen, gleich zusammengesetzten Körper, den Pyro-Scheererit, scheidet. Der Scheererit brennt mit leuchtender rufsender Flamme, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether und läfst sich mit fetten und flüchtigen Oelen zusammenschmelzen. Chlor verbindet sich damit zu einer körnigen, aromatisch riechenden Masse, die nicht sauer reagirt, nicht schmilzt und beim Verflüchtigen sich nur wenig zersetzt. Salpetersäure wirkt nur schwierig auf Scheererit. Schwefelsäure bräunt sich damit beim Erhitzen und giebt beim Neutralisiren mit Baryt ein lösliches Salz. Er besteht nach *Kraus* aus 92,45 Kohlenstoff und 7,42 Wasserstoff.

*Middletonit* findet sich in den Steinkohlenlagern von Leeds und Newcastle in kleinen runden, leicht zerreiblichen, durchscheinenden, röthlichbraunen Massen von 1,6 spec. Gew., an der Luft wird er schwarz. Er erträgt über 220° ohne zu schmelzen und sich zu zersetzen. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird er verändert. Er enthält nach *Johnston* 86,4 Kohlenstoff, 8,0 Wasserstoff und 5,6 Sauerstoff?

*Idrialin*. Es wurde zuerst von *Dumas* aus dem Quecksilberbranderz oder Lebererz von Idria dargestellt; später auch von *Schrötter* untersucht. Das Lebererz ist ein Gemenge von Zinnober, mit einigen Mineralsubstanzen verunreinigt, und Idrialin, welches bis zu 21 p. c. beträgt (*Schrötter*). Man erhält es durch Ausziehen des Erzes mit kochendem Terpentinöl, oder auch durch Abdestilliren in einem Strome von Kohlensäure, wobei sich jedoch stets viel zersetzt und leicht Quecksilber eingemengt erhalten wird. Aus dem Terpentinöl kristallisirt es in farblosen feinen Kristallen. Es ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in Alkohol und Aether, sublimirt zum Theil verändert in feinen wolligen Kristallschuppen über, der gröfste Theil wird dabei selbst im luftleeren Raume zersetzt. Mit Chlor giebt es eine feste Verbindung; mit Schwefelsäure färbt es sich intensiv blau, indem sich eine eigne Säure, wahrscheinlich Idrialinunterschwefelsäure, bildet, die mit Kali ein in silberglänzenden Kristallen anschiefsendes Salz bildet. Nach *Dumas* und *Schrötter* besteht es aus 94,9 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff, was der Formel $C_3\ H_2$, vielleicht $C_{21}\ H_{14}$, entspricht. Nach *Laurent* bildet Salpetersäure damit eine nach der Formel $C_{15}\ H_8\ O + N_2\ O_4$ zusammengesetzte Säure.

*Succisteren* wurde von *Pelletier* und *Walter* bei der trocknen Destillation des Bernsteins erhalten und von gleicher Zusammensetzung wie das

Idrialin gefunden; mit Schwefelsäure bildet es auch eine blaue Verbindung und ist wahrscheinlich mit jenem identisch.

*Ozokerit, fossiles Wachs.* — Er findet sich in der Moldau bei Slamick unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer in Massen von 80—100 ℔. Dieser wurde von *Magnus, Schrötter* und *Malaguti*, ein bei Newcastle an der Tyne gefundener von *Johnston* analysirt mit fast gleichen Resultaten. Sie fanden darin 85,75—86,8 Kohlenstoff, 13,7—14,0 Wasserstoff. Er ist jedoch keine einfache Substanz. *Malaguti* erhielt daraus durch Alkohol eine bei 75° schmelzende Substanz, der Rückstand schmolz bei 90°. Der Schmelzpunkt des Ozokerits wurde von allen etwas verschieden gefunden, was wohl von der verschiedenen relativen Menge der beiden Substanzen herrührt. Er ist gelbbraun, blättrig, hat einen perlmutterglänzenden muschligen Bruch, schmilzt etwas über 80°, hat ein spec. Gew. von 0,953, ist schwerlöslich in Alkohol und Aether; Terpentinöl, Steinöl und fette Oele lösen ihn leicht, riecht dem Steinöl nicht unähnlich und brennt angezündet mit leuchtender, wenig rufsender Flamme. Salpetersäure wirkt nur wenig darauf ein, ebensowenig Alkalien, auch nicht Chlorwasser, Chlorgas aber macht ihn weich und löslich in Aether. Kalte Schwefelsäure verändert ihn nicht, beim Erhitzen schwärzt sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, Wasser fällt daraus schwarze Flocken, die man auswascht, trocknet und mit kochendem Aether auszieht, der beim Erkalten eine weifse, flockige, wachsähnliche, wenig in Weingeist lösliche, bei 72° schmelzende Masse absetzt. Bei der trocknen Destillation erhält man daraus 10,34 Th. Gas, 74,01 ölige Substanzen, 12,55 Th. einer kristallinischen Masse, Wachs des Ozokerits genannt, und 31 Th. Kohle bleiben zurück (*Malaguti*). Das Wachs besteht nach demselben aus 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff. Man erhält es durch Digestion des Destillates mit Aether und Abpressen der Flüssigkeit, wo es als weifser perlmutterglänzender, fettiger, bei 75—77° schmelzender und bei 300° siedender Rückstand bleibt. Aber bei der neuen Destillation bildet sich stets wieder Oel und Wachs, was in heifsem Aether löslich ist, auch in kochendem absoluten Alkohol; nach mehrmaliger Rectification kann es fast unzersetzt destillirt werden und schmilzt dann bei 56°, hat aber die oben angegebene Zusammensetzung.

Beim Verdunsten der abgeprefsten ätherischen Lösung erhält man ein rothbraunes Oel, welches bei auffallendem Licht grün erscheint, bei 0° etwas Paraffin in Blättchen absetzt, durch Schwefelsäure entfärbt wird und bei der Destillation zuerst ein blafsgelbes durchsichtiges Oel, dann viel Paraffin liefert.

*Fichtelit* findet sich in einem trocknen Torflager an noch wenig veränderten Fichtenstämmen bei Redwitz am Fichtelgebirge. *Bromeis* fand darin 89,3 Kohlenstoff und 10,7 Wasserstoff, was mit der Formel $C_{20}H_{50}$ übereinstimmt und seine Entstehung aus Terpentinöl ($C_{20}H_{32}$) sehr wahrscheinlich macht. Er schmilzt bei 46°, destillirt unverändert über, erstarrt kristallinisch, ist wenig löslich in Alkohol, dagegen sehr leicht in Aether. — *B Trommsdorff* hat einen Bergtalg von demselben Fundorte analysirt, der aber erst bei 107° schmilzt; aus absolutem Alkohol, der beim Kochen 8,5 Th. löst, kristallisirt er beim Erkalten und besteht aus 92,4 Kohlenstoff und 7,5 Wasserstoff, was dem Verhältnifs von 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasserstoff entspricht.

*Tekoretin, Phylloretin, Xyloretin* und *Boloretin*. In den dänischen Torfmooren finden sich Ueberreste eines früher vorhandenen Tannenwaldes, bei deren näherer Untersuchung *Forchhammer* die vier eben genannten Körper entdeckt hat.

Tekoretin und Phylloretin kommen kristallisirt in den Intercellulargängen der Stämme, in den Zwischenräumen zwischen Rinde und Holz und in den Rissen in dem Holze vor; sie werden durch Kristallisation aus

Alkohol von einander getrennt, wo das Tekoretin zuerst, das Phylloretin zuletzt kristallisirt.

Das *Tekoretin* ist farblos, kristallisirt in Prismen, schmilzt bei 45° C., und destillirt beim Siedpunkt des Quecksilbers unverändert über; sein spec. Gew. ist = 1,008 bei 11,25° C., es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether, schwerlöslich in Alkohol. Durch Chlor wird es zersetzt, indem Wasserstoff als Salzsäure abgeschieden und Chlor aufgenommen wird. Salpetersäure erzeugt damit Oxalsäure und eine braune, wahrscheinlich stickstoffhaltige, harzartige Materie. — Bei der Analyse fand *Forchhammer* 87,17 Kohlenstoff und 12,84 Wasserstoff, was am nächsten der Formel $C_4 H_9$ entspricht.

Das *Phylloretin* schmilzt bei 87,5° C., kocht beim Siedepunkt des Quecksilbers, ist farblos und kristallisirt in glimmerartigen Blättern. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether und in Alkohol. Die Analyse gab 90,18 p. c. Kohlenstoff und 9,24 Wasserstoff, wornach *F.* es für wahrscheinlich hält, dafs das Phylloretin nach der Formel $C_5 H_6$ zusammengesetzt sey.

*Xyloretin.* Wird aus dem fossilen Tannenholz durch Ausziehen mit starkem Alkohol, Verdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Aether aus der Lösung kristallisirt erhalten. Es schmilzt bei 165°, ist nicht flüchtig ohne Zersetzung, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Im Mittel von 5 Analysen enthält es 78,97 Kohlenstoff, 10,87 Wasserstoff und 10,16 Sauerstoff, was der Formel $C_{40} H_{66} O_4$ entspricht, die sich von der der Sylvinsäure nur um 2 At. Wasserstoff unterscheidet.

*Boloretin.* Scheidet sich, nach dem Auskochen des fossilen Tannenholzes und dessen Rinde mit Alkohol, beim Erkalten als graubraunes Pulver ab, das durch wiederholte Auflösung gereinigt wird. In gröfserer Menge wird es aus einer grauen Substanz von erdigem Ansehen erhalten, die sich in den hohlen, fossilen Tannenstämmen vorfindet, und ist auch in einer *Lyseklyn* genannten Torfart von Jylland, so wie in den frischen und abgefallenen Nadeln der Nadelhölzer enthalten. — Es kristallisirt nicht, schmilzt zwischen 75—76°. — Die Analyse des Boloretins aus frischen Fichtennadeln gab: 79,60 Kohlenstoff, 11,01 Wasserstoff und 9,39 Sauerstoff; in anderen Analysen wurde weniger Kohlenstoff und mehr Sauerstoff und Wasserstoff erhalten, so dafs *F.* darnach die Formeln $C_{40} H_{64} + 3aq$, $+ 5aq$ und $+ 6aq$ berechnete. (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 41. S. 39.)

*Asphalt, Erdpech, Judenpech* ist ein auf dem todten Meere, an einem See auf Trinidat, bei Arlona in Albanien, bei Coxitambo in Südamerika vorkommendes Erdharz. Es schmilzt etwas über 100°, ist leicht entzündlich, verbrennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme und hinterläfst wenig Asche. Bei der trockenen Destillation giebt er brenzliches Oel, etwas Ammoniak, brennbare Gase und hinterläfst $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Kohle. Er ist in Wasser ganz unlöslich, absoluter Alkohol zieht 5 p. c. eines gelben Harzes aus, Aether löst weitere 70 p. c. eines schwarzbraunen Harzes auf, welches sich auch in Steinöl und ätherischen Oelen löst. Der in Alkohol unlösliche, in Aether schwerlösliche Theil, von *Boussingault Asphaltène* genannt, wird von Steinöl und Terpentinöl leicht gelöst, ist schwarz, glänzend, von muschligem Bruch, erweicht erst bei 300°, und zersetzt sich, ehe er vollkommen schmilzt. Er enthält 75,5 Kohlenstoff, 9,3 Wasserstoff und 14,8 Sauerstoff, was der Formel $C_{20} H_{32} O_3$ entspricht. Der Asphalt scheint sehr veränderliche Mengen der näheren Bestandtheile zu enthalten; so besteht der von Coxitambo fast nur aus Asphaltène (*Boussingault*). Schwefel- und Salpeter-Säure zersetzen ihn, indem sich sogenannter künstlicher Gerbstoff bildet. Kali löst ihn zum Theil mit schwarzer Farbe.

*Bergtheer* kommt besonders im Departement Niederrhein, auch in Hannover vor. Er steht dem Asphalt sehr nahe und enthält wie dieser ein

festes, dem Asphalt ähnliches, und ein flüssiges, dem Petroleum sehr nahe kommendes Oel, welches *Boussingault Petrolène* nennt. Es kocht bei 280°, hat ein spec. Gew. von 0,89, brennt mit leuchtender Flamme, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Aether, und besteht aus 88,5 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff, was dem Verhältnifs $C_5$ $H_8$ entspricht. Nach dem spec. Gew. seines Dampfes ist seine Formel $C_{20}$ $H_{32}$. Der Bergtheer von Hannover hinterläfst bei der Destillation nach *Lampadius* keinen Asphalt, sondern einen kohligen Rückstand. Die Benutzung des Bergtheers zu Asphalt-Cäment, Mastic bitumineux ist hinlänglich bekannt. *Boussingault* betrachtet das *Asphaltène* als ein Oxyd des Petrolèns; es beträgt an 15 p. c. des Bechelbronner Bergtheers.

*Elastisches Erdharz* findet sich in Derbyshire und Montrelais; von *Johnston* untersucht. Es verliert, bis zu 117° erhitzt, an Gewicht, unter Verflüchtigung eines stark riechenden Kohlenwasserstoffs, ist weich, elastisch und enthält 85,4—86,1 Kohlenstoff und 12,5—13,3 Wasserstoff in den verschiedenartigsten Varietäten.

*Naphteïne* haben *Joubert* und *Desvaux* einen im Uebergangskalk im Departement Maine et Loire vorkommenden Körper, der sich den vorhergehenden anreiht, genannt. Er ist durchscheinend gelblichgrün, an der Luft wird er unklar und rothgelb, hat eine gelatinöse schmierige Consistenz, fühlt sich fettig an, schmilzt bei 51°, schwimmt auf Wasser, löst sich in kochendem Alkohol, Aether und Terpentinöl, macht auf Papier Fettflecken, entzündet sich nicht auf glühenden Kohlen, raucht aber und riecht nach Fett.

*Petroleum, Steinöl, Naphta* ist ein flüchtiges Oel, welches sich in den jüngsten Erd-Formationen an mehreren Orten, besonders an der Nordwestseite des Caspischen Meeres, im Thonmergel, den es ganz durchtränkt, findet und daraus häufig mit Wasser hervorquillt. Auch in Europa findet es sich an vielen Stellen, z. B. bei Tegernsee in Bayern, bei Neufchatel, in Frankreich im Departement l'Ain. Man sammelt es durch Graben von 30 Fufs tiefen Brunnen. Die reinste Sorte wird *Naphta*, die mehrfach verunreinigte *Petroleum* genannt; erstere ist gelblich, von 0,753 spec. Gew., und hinterläfst bei der Destillation mit Wasser nur wenig Rückstand; das letztere ist braunroth, von 0,83—0,88 spec. Gew., und hinterläfst bei der Destillation viel einer braunen zähen Masse, eine darin gelöste, dem Erdpech analoge Substanz. Bei der Destillation des Steinöls ohne Wasser erhält man stets nur einen Theil, der Rest verharzt und brennt an. Nach *Unverdorben* enthält es ein bei 95°, ein zweites bei 112° und ein drittes erst bei 313° übergehendes Oel; der Rückstand in der Retorte enthält etwas Bergtalg und Harz. Das Steinöl ist leicht flüchtig, es verdampft an der Luft, und dieses Gemenge brennt wie ölbildendes Gas, ohne aber durch den elektrischen Funken zu explodiren. In Wasser ist das Oel unlöslich, mischt sich in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Weingeist, eben so mit Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Schwefel und Phosphor werden beim Kochen davon in geringer Menge gelöst. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken auf rectificirtes Steinöl nicht zersetzend, wodurch eine Verfälschung mit Terpentinöl leicht zu entdecken. Chlor verbindet sich damit unter Salzsäureentwickelung zu einem öligen Körper. Alkalien und Kalium wirken nicht darauf; daher benutzt man es, um Kalium darunter aufzubewahren und vor dem Luftzutritt zu schützen. In der Medicin wird es nicht viel angewandt; seine allgemeinste Benutzung ist zur Erleuchtung an Orten, wo sein Rauch nicht beschwerlich werden kann. — Es ist von vielen Chemikern analysirt, und der Kohlenstoffgehalt in den flüchtigeren Theilen stets geringer als in den bei höherer Temperatur siedenden gefunden worden. Daher variiren auch die Resultate ihrer Analysen zwischen 85,4 und 86,4 Kohlenstoff und 14,2—12,7 Wasserstoff. Das spec. Gew. seines Dampfes fand *Dumas* mit dem nach der Formel $C_5$ $H_8$ berechneten übereinstimmend.

In manchen Sorten Petroleum hat *Gregory* Paraffin als Bestandtheil nachgewiesen.

Nach *Reichenbach* geben die gewöhnlichen Steinkohlen, mit Wasser destillirt, ein flüchtiges Oel, was in vielen Eigenschaften sich dem Petroleum gleich verhält.

## *Rufs.*

Bei der unvollkommnen Verbrennung von organischen Materien entsteht Rauch und *Rufs*, der sich an kälteren Orten zum Theil als eine lockere, glanzlose, pulvrige, *Flatterrufs*, zum Theil an wärmeren als eine glänzende, dichte, schwarze Masse, *Glanzrufs* (*Fuligo splendens*), anlegt. Dieser wurde von *Braconnot* untersucht. Er fand darin saures Brandharz, theilweise mit Basen, die aus der Asche mit fortgerissen wurden, gesättigt, ferner Kohle, welche von der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoff und Brandöl herrührt, deren Wasserstoff sich oxidirte, ohne dafs der Kohlenstoff zugleich verbrennen konnte. Ferner fand er stickstoffhaltigen extractartigen Stoff, Humin, *Asbolin*. Dieses erhält man rein, wenn Flatterrufs mit Wasser ausgekocht, die Lösung verdampft, wieder in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, der pechähnliche Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, dann ausgekocht, das Decoct nach dem Erkalten abfiltrirt, abgedampft und so oft in heifsem Wasser gelöst wird, bis sich beim Erkalten nichts mehr ausscheidet. Beim Abdampfen bekommt man eine firnifsartige Masse, die man mit Alkohol extrahirt, die Lösung verdampft, den Rückstand mit Aether behandelt, der bei seiner Verflüchtigung das Asbolin rein hinterläfst als ein gelbes, sehr scharfes, bitteres, nicht flüchtiges Oel, leichter als Wasser, mit Flamme brennend, ein ammoniakalisches Destillat gebend, etwas in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Terpentinöl und fetten Oelen löslich. Salpetersäure löst es mit rothgelber Farbe. Die Lösung giebt beim Abdampfen künstliches Bitter und etwas Kleesäure. Die wässerige Lösung färbt sich durch Alkalien dunkelroth, wird durch Bleizucker pomeranzenroth gefällt, auch durch Galläpfelinfusion, Silbersolution wird nach einiger Zeit davon gefällt unter gleichzeitiger Reduction. — Der in einem Schornstein gesammelte Rufs von Torf und Holz, mit Wasser von allen löslichen Theilen befreit, hinterläfst einen schwarzen Rückstand, der sich zum grofsen Theil in kohlensaurem Natron löst. In dieser Lösung bringt Schwefelsäure einen braunen gallertartigen Niederschlag hervor, der nach dem Auskochen mit Alkohol in der Analyse gab 64,4 Kohlenstoff, 5,31 Wasserstoff, 6,79 Stickstoff und 23,50 Sauerstoff. (*Mulder.*)

*Kienrufs* wird erhalten durch Verbrennen von harzreichem Holz bei unzureichendem Luftzutritt in Oefen mit langen, liegenden, mit wollenem Tuch ausgekleideten Schornsteinen. Er besteht der gröfsten Menge nach aus Kohle (an 80 p. c.), die sich durch alleinige Oxidation des Wasserstoffs von flüchtigen Produkten der Destillation absetzte. Er enthält jedoch stets etwas Brandharz, wefshalb er sich nicht mit Wasser mischt, wenn er nicht vorher mit Weingeist abgerieben wird.

*Lampenrufs* wird vermittelst einer Oellampe in einer den Luftzutritt hemmenden Vorrichtung erhalten, gegen deren mit Wasser kaltgehaltenen Deckel die Flamme schlägt und daran den Rufs als feine schwarze Kohle absetzt.

*Pyrothonid*, so nennt man das Produkt, welches erhalten wird, indem man Papier, oder Leinwand, in Cylinder gerollt, in der Art verbrennt, dafs man die Substanz in ein offenes, flaches, dickes Metallgefäfs (eisernen Kessel u. s. w., der mit kaltem Wasser umgeben ist) stellt und oben anzündet, dafs sie langsam herabbrennen (ist also eine Art Theerschwelerei im Kleinen). Es schlägt sich eine braune extractartige Masse von stark brenzlichem Geruch und Geschmack nieder, die man in Wasser löst, filtrirt und wieder zur dünnen Extractdicke verdampft. Es enthält die Bestand-

theile der Rufslösung und trockenen Destillation, ist aber stickstofffrei. — Wird jetzt in Frankreich als äufserliches Mittel gebraucht.

## Die schwefelhaltigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere.

Unter den flüchtigen Oelen sind mehrere Verbindungen beschrieben worden, die sich vor allen andern durch Mangel oder Abwesenheit von Sauerstoff und einen beträchtlichen Gehalt an Schwefel auszeichnen. Manche davon, wie das flüchtige Senföl, sind reich an Stickstoff. Man hat viele Gründe, zu glauben, dafs diese Stoffe in dem Zustande, wie sie dargestellt werden, nicht fertig gebildet in den Pflanzen oder Pflanzentheilen vorkommen, sondern dafs sie Produkte der Zersetzung von andern unbekannten Schwefelverbindungen sind.

Aufser diesen Verbindungen, welche nur einzelnen Pflanzengattungen angehören, giebt es eine Klasse, die sich in allen Pflanzen ohne Unterschied findet; es sind diefs gewisse Stickstoffverbindungen, welche reich an Sauerstoff und vor allen andern ausgezeichnet sind durch einen nie fehlenden Gehalt an Schwefel; sie sind ohne Ausnahme fest, werden in höheren Temperaturen zerlegt, und liefern beim Erhitzen eigenthümlich stinkende, flüchtige, schwefelhaltige, ammoniakalische Produkte und sind ohne alle medicinische oder giftige Wirkungen auf den thierischen Organismus.

Der eine dieser Pflanzenbestandtheile, das *Pflanzenalbumin*, findet sich in allen Pflanzensäften im gelösten Zustande, in reichlichster Menge in den sogenannten Gemüsepflanzen, ferner in dem weifsen Bestandtheile der ölreichen Saamen.

Der zweite, das *Pflanzencasein*, ist vorzüglich in den Erbsen, Linsen und Bohnen enthalten.

Der dritte, das *Pflanzenfibrin*, findet sich im unlöslichen Zustande in den Saamen der Cerealien, so wie in dem Safte vieler Pflanzen, aus denen es sich nach dem Auspressen in der Form eines Coagulums abscheidet, was gewöhnlich durch fettige oder harzige Substanzen grün gefärbt ist.

Diese drei Stoffe besitzen den gemeinschaftlichen Charakter, sich unter Zersetzung in mäfsig starker Salzsäure mit indigo- oder violett-blauer Farbe zu lösen; sie werden ferner mit Leichtigkeit von Kalilauge aufgelöst und geben, damit gekocht, einerlei Zersetzungsprodukte; ein Theil des Kali's geht nämlich hierbei in Schwefelkalium über, und wenn der Schwefel aus der Verbindung durch die Einwirkung des Alkali's vollkommen ausgetreten ist, so erhält man aus der alkalischen Lösung, wenn sie vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt wird, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, einen gelatinösen Niederschlag, welcher eine gleiche Zusammensetzung besitzt, gleichgültig, welchen der drei Pflanzenstoffe man dieser Zersetzungsweise unterworfen hat.

Von der Bildung dieses Körpers her, welcher als Zersetzungsprodukt von *Mulder* zuerst beobachtet worden ist und von ihm den Namen *Protein* erhalten hat, heifsen alle Verbindungen, aus denen er darstellbar ist, *Proteinverbindungen*.

Eine Vergleichung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser an Stickstoff reichen Schwefelverbindungen mit den Bestandtheilen des Blutes der Thiere hat ergeben, dafs beide nur der Form nach von einander verschieden, in ihrem chemischen Verhalten hingegen identisch sind.

Der eine Hauptbestandtheil des Blutes, das *Thierfibrin*, scheidet sich aus dem Blute ab, wenn es aus der Circulation genommen und sich selbst überlassen wird. Durch diese Abscheidung wird die von selbst vorgehende Gerinnung des Blutes bedingt.

Wird frisch gelassenes Blut während des Gerinnens mit einem Stabe gepeitscht oder geschlagen, so hängt sich das Thierfibrin an den Stab in

langen, zähen, elastischen Fäden an, und kann auf diese Weise von dem Blute getrennt erhalten werden.

Das in der Ruhe gerinnende Blut trennt sich in zwei Schichten, in eine gallertartige Masse, in *Blutkuchen*, von der, wie in einem Netzwerk von feinen Faden, die färbenden Bestandtheile des Blutes eingeschlossen sich befinden, und in eine meistens schwach trübe, gelbliche oder grünliche Flüssigkeit, das *Blutserum, Blutwasser, Serum.* Das Blutwasser enthält als Hauptbestandtheil *Thieralbumin.*

Die Milch der Thiere enthält zuletzt eine stickstoffreiche Schwefelverbindung, die in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit dem Pflanzencasein identisch ist.

## *Pflanzenalbumin.*

Nur in dem durch Hitze coagulirten Zustand bekannt.

Das Pflanzenalbumin ist in den Säften der Pflanzen gelöst enthalten, und findet sich in vorzüglicher Menge mit Pflanzencasein in den ölreichen Saamen. Seine Löslichkeit in den Säften ist bedingt durch Kali oder Natron, oder durch Salze mit alkalischer Basis. (Viele Pflanzen, deren Saft keine Schwefelsäure enthält, geben nach dem Einäschern eine Asche, in welcher schwefelsaures Kali nachweisbar ist, dessen Säure von dem Schwefel des Pflanzenalbumins herrühren mufs.) Der Hauptcharakter des Pflanzenalbumins beruht in seiner Gerinnbarkeit, in seinen Eigenschaften nämlich, sich aus seinen Lösungen in einem unlöslichen Zustande abzuscheiden, wenn sie auf 60—75° erhitzt werden. Aus Kartoffeln kann man sich coagulirtes Pflanzenalbumin in Menge und ziemlich rein verschaffen, wenn sie in Scheiben zerschnitten und mit Wasser übergossen werden, welches zwei Procent Schwefelsäure enthält. Giefst man das Wasser nach 24 Stunden ab und auf frische Kartoffeln und wiederholt diefs noch mehrmals, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die nach der Neutralisation mit Alkali beim Sieden in dicken weifsen Flocken gerinnt. Um das phosphorsaure Bittererde-Ammoniak in Auflösung zu behalten, ist es gut, einen schwachen Ueberschufs von Säure zu lassen. — In sehr verdünnten Auflösungen bleibt das Pflanzenalbumin beim Sieden gelöst, es scheidet sich aber in diesem Fall beim Abdampfen ab; einmal abgeschieden, ist es in der ursprünglichen Menge Wasser nicht mehr löslich. In den durch Auspressen ohne Wasserzusatz erhaltenen filtrirten Säften der Gemüspflanzen entsteht beim Kochen ein weifses oder grünlichweifses flockiges Gerinnsel, was nach Behandlung mit Aether und Alkohol reines coagulirtes Pflanzenalbumin hinterläfst; in seinen Auflösungen wird es durch Galläpfelaufgufs, durch Kreosot und Sublimat in weifsen Flocken gefällt. Siehe ferner Synaptase, S. 1321. (Die andern Eigenschaften desselben siehe bei Thieralbumin.)

## *Pflanzenfibrin.*

Hauptbestandtheil des *Klebers, Pflanzeneiweifs (Berzelius).*

Findet sich vorzüglich in Getreidearten, in reichlichster Menge in Weizen.

Zur Darstellung des Pflanzenfibrins knetet man einen festen Teig von Weizenmehl in einem reinen Sack von Leinwand oder in der Hand unter Wasser, so lange als dieses durch Aufnahme von Amylon noch milchig abfliefst.

In weit reinerem Zustande erhält man ihn als Nebenprodukt bei der Bereitung der Weizenstärke aus den aufgequollenen ganzen Weizenkörnern, nachdem sie durch Kneten mit Wasser in Säcken von Leinwand von allem Stärkmehl befreit sind. Vertheilt man diese Hülsen in nicht zuviel Wasser und peitscht sie mit einem Besen aus Reisstroh oder mit einer aus Birkenreifsern zusammengebundenen Ruthe, so hängt sich das Pflanzen-

fibrin an die Ruthe in Gestalt von langen, durchscheinenden, zähen, elastischen Fäden an.

Aus Weizenmehl dargestellt, enthält das Pflanzenfibrin noch kleine Antheile von Stärkmehl und Kleie, sowie phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde und fettem Oel; es ist im frischen Zustande eine blafsgraugelbliche, zähe, dehnbare und klebrige Masse, welche die letzteren Eigenschaften einer beigemischten fremden Materie verdankt, die sich durch Behandlung mit Alkohol, in dem das reine Pflanzenfibrin unlöslich ist, entfernen läfst.

Das aus den Rückständen der Weizenstärke dargestellte Pflanzenfibrin ist frei von Stärke und mechanischen Einmengungen. Nach Behandlung mit Aether und Alkohol bleibt es rein zurück. Der Aether nimmt etwa 5,7 p. c. eines dickflüssigen Oeles aus dem frischen Kleber auf.

Im trocknen Zustande ist das Pflanzenfibrin bräunlichgrau, in dünnen Stückchen hornartig durchscheinend, hart, fest, zusammenhängend, von mattglänzendem Bruch, schwerer als Wasser, geschmack- und geruchlos. In der trocknen Destillation liefert es alle Produkte der trocknen Destillation animalischer Körper, und hinterläfst beim Glühen an der Luft eine Alkali-freie Asche, welche grofsentheils aus phosphorsaurem Kalk besteht. Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, erweicht es sich und geht in stinkende ammoniakalische Fäulnifs über, es entwickelt kohlensaures und reines Wasserstoffgas. Das trockne Pflanzenfibrin erweicht sich in kaltem Wasser und nimmt seine frühere elastische Beschaffenheit wieder an. Beim Sieden mit Wasser schrumpft es zusammen, ohne sich bemerklich zu lösen, und verliert damit die Eigenschaft, mit Wasser aufzuschwellen. (Coagulirtes Pflanzenfibrin.

Verdünnte Phosphorsäure löst das Pflanzenfibrin leicht auf, ebenso Essigsäure; die sauren Auflösungen werden durch kohlensaures Ammoniak in weifsen, ferner durch Blutlaugensalz vollständig in weifsen, durch Galläpfeltinctur in graugelben Flocken gefällt. In mäfsig concentrirten Mineralsäuren ist das Pflanzenfibrin nicht löslich; es geht eine Verbindung mit diesen Säuren ein, die sich in reinem Wasser löst.

In sehr verdünntem kaustischen Kali löst sich das Pflanzenfibrin in gelinder Wärme vollständig; die gesättigte Auflösung ist farblos, ohne alkalischen Geschmack, sie wird durch Mineralsäuren in der Form eines weifsen Gerinnsels gefällt, Phosphorsäure und Essigsäure bringen in dieser Lösung bei der Neutralisation einen Niederschlag hervor, der sich in überschüssiger Säure sehr leicht wieder löst.

Das durch Kochen mit Wasser coagulirte Pflanzenfibrin ist in ätzendem Ammoniak nicht mehr löslich; das aus sauren Auflösungen durch kohlensaures Ammoniak gefällte Pflanzenfibrin enthält Ammoniak, was ihm die Eigenschaft ertheilt, beim Waschen rothes Lackmuspapier blau zu färben, und sich nach und nach zu lösen.

Das in verdünnten Mineralsäuren gelöste Pflanzenfibrin wird durch Galläpfelaufgufs und Sublimat gefällt, der Niederschlag durch Sublimat ist in Phosphorsäure und Essigsäure löslich.

## *Pflanzencasein.*

*Legumin* (*Braconnot*). Hauptbestandtheil der Hülsenfrüchte, ist ferner in den öligen Saamen neben Pflanzenalbumin enthalten. Nur in Verbindung mit Säuren oder Alkalien, nicht in reinem Zustande bekannt.

Zur Darstellung des Pflanzencaseins übergiefst man Bohnen, Linsen oder Erbsen mit warmem Wasser und läfst sie damit so lange stehen, bis sie weich und in einem Porcellanmörser zerreibbar geworden sind. Den feingeriebenen Brei verdünnt man mit vielem Wasser und giefst die Mischung auf ein feines Sieb, auf welchem die Hülsen zurückbleiben, während Amylon und Pflanzencasein, das letztere in der Flüssigkeit gelöst, durchfliefsen. Beim ruhigen Stehen setzt sich das Amylon zu Boden und man kann die

Auflösung des Pflanzencaseins klar abgiefsen. Sie ist gewöhnlich gelblich-weifs, milchartig getrübt und wird, an der Luft stehend, rasch sauer, indem sie gerinnt, ähnlich wie verdünnte abgerahmte Milch. Die Haupteigenschaften des Pflanzencaseins lassen sich an dieser Auflösung am besten darthun.

Zum Sieden erhitzt, wird sie nicht coagulirt; beim Abdampfen entsteht auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, die sich eben so oft erneuert, als man sie hinwegnimmt.

Durch vorsichtigen Zusatz von Pflanzensäuren entsteht sogleich ein dickes Gerinnsel, was durch einen Ueberschufs dieser Säuren wieder verschwindet; in diesen Auflösungen bringen Mineralsäuren bleibende Niederschläge hervor.

Die Auflösung des Pflanzencaseins in Wasser wird durch Alkohol zum Gerinnen gebracht; der durch Alkohol gefällte und mit Aether gewaschene Niederschlag ist weifs, im trocknen Zustande halbdurchscheinend, er hinterläfst nach dem Einäschern eine alkalische Asche, welche phosphorsauren Kalk enthält.

Zur Darstellung des reinen Pflanzencaseins versetzt man die aus den Hülsenfrüchten nach obigem Verfahren dargestellte Auflösung mit sehr wenig Essigsäure bis zur vollkommenen Gerinnung, wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser, sodann mit Alkohol und Aether aus, oder nach *Braconnot* mit verdünnter Salpetersäure, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht ihn sodann wiederholt mit Alkohol aus, und löst ihn in siedendem Wasser, was durch etwas Ammoniak alkalisch gemacht ist. Diese Auflösung schlägt man zuerst mit Alkohol nieder und wäscht den Niederschlag von reinem (ammoniakhaltigem?) Pflanzencasein damit aus. (*Braconnot.*)

In diesem Zustande besitzt das Pflanzencasein das Ansehen von Stärkekleister, es bläut geröthetes Lackmuspapier (eine Eigenschaft, die sich beim Trocknen verliert) und stellt getrocknet eine durchscheinende glänzende Masse dar, die in der Wärme, ohne zu gerinnen, flüssig wird.

Im Wasser vertheilt sich das Pflanzencasein wie Stärkekleister. Mineralsäuren bringen in dieser Mischung ein Gerinnsel hervor; die nämliche Eigenschaft besitzt der Sublimat, Galläpfelaufgufs und Kreosot. Es löst sich mit grofser Leichtigkeit in verdünnter Weinsäure und Oxalsäure; die Auflösung in Weinsäure wird stark durch Galläpfelaufgufs und durch Zusatz von Mineralsäuren niedergeschlagen, nicht durch Alkohol und Sublimatlösung. Die Verbindungen der schweren Metalloxide mit Mineralsäuren (Blei-, Kupfer- etc. Salze) bringen in dieser Auflösung Niederschläge hervor. Wird die Auflösung unter Zusatz von schwefelsaurem Kalk erhitzt, so scheidet sich alles Pflanzencasein in der Form einer unlöslichen Kalkverbindung ab. (*Braconnot.*)

Das reine Pflanzencasein scheint sich in Berührung mit Iod in der Kälte zu lösen. Die Mischung erhitzt, giebt einen schön citrongelben Niederschlag, der sich mit Alkohol waschen und trocknen läfst, ohne Aenderung in seiner Farbe; in kochendem Wasser ist er unlöslich, mit Stärkekleister zusammengebracht nimmt dieser die bekannte blaue Farbe an; er löst sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit, durch Zusatz von Salpetersäure wird er aus dieser Auflösung wieder gefällt.

Das Pflanzencasein löst sich mit Leichtigkeit in reinen und kohlensauren Alkalien, in der Kälte selbst in verdünntem Kalk- und Barytwasser; die Auflösungen des Pflanzencaseins in Kali, Natron und Ammoniak erleiden beim Sieden keine Veränderung. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit einer Pflanzensäure wird das Pflanzencasein wieder abgeschieden. Die in Baryt- und Kalkwasser coaguliren in der Hitze, es scheidet sich alles Pflanzencasein in Verbindung mit Kalk oder Baryt im unlöslichen Zustande ab. (*Braconnot.*)

Das schwefelsaure oder salpetersaure Pflanzencasein (d. h. der durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure aus seinen Auflösungen erhaltene Niederschlag) giebt, mit kohlensaurem Kalk oder Baryt erwärmt, ein an der Luft fest und hart werdendes Gerinnsel, welches schwefel-

säuren oder kohlensauren Kalk in chemischer Verbindung enthält. Alle Kalksalze bringen, mit der aus den Hülsenfrüchten direct erhaltenen unreinen Lösung von Pflanzencasein erhitzt, diese unlösliche Kalkverbindung hervor. (Hartkochen der Hülsenfrüchte in Wasser, was Kalksalze enthält.) (*Braconnot.*)

Die Verbindungen des Pflanzencaseins mit Mineralsäuren sind in reinem Wasser schwierig löslich, leicht hingegen und schon in der Kälte in concentrirter Salz- und Schwefel-Säure; die letztern Auflösungen sind dick, syrupartig, schleimig, zähe, das Aufgelöste wird durch Zusatz von reinem Wasser vollständig wieder gefällt; wird die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so verliert sie ihre schleimige Beschaffenheit, und durch Zusatz von Wasser findet keine Fällung mehr statt; in diesem Zustande längere Zeit im Sieden erhalten, sodann mit kohlensaurem Kalk gesättigt, liefert die von dem Gyps abfiltrirte Flüssigkeit, zur Trockne abgedampft, einen Rückstand, aus welchem siedender Alkohol Leucin auflöst (siehe thierische Faser). (*Braconnot.*)

In der durch Wasser aus den Hülsenfrüchten erhaltenen Auflösung von unreinem Pflanzencasein entsteht, wenn sie sich selbst überlassen bleibt, Milchsäure. Das sich abscheidende Coagulum geht in stinkende Fäulnifs über und bewirkt, in dem ersten Stadium der Zersetzung Zuckerauflösungen zugesetzt, eine lebhafte Gährung. (Kohlensäure-Entwickelung und Bildung von Alkohol.) (*Braconnot.*)

Nach der Untersuchung von *Braconnot* enthalten die Erbsen 18,4 p. c., die Bohnen 18,2 Pflanzencasein, und neben Amylon etwas Zucker, ein gelbes oder grünes Fett (Chlorophyll), sowie Kalisalze und phosphorsauren Kalk.

Nach den Bestimmungen von *Zytowieki* und *Noll* enthalten 100 Theile geschälter Erbsen 4,22 Stickstoff, wonach sich (den Stickstoffgehalt des Pflanzencaseins zu 15 p. c. angenommen) 28 p. c. Pflanzencasein berechnen.

## *Emulsin, Synaptase.*

Die in den öligen Saamen (Mandeln, Wallnüssen, Bucheln etc.) enthaltene weifse Materie enthält Schwefel und ist reich an Stickstoff. Eine Emulsion von diesen Saamen ist der Thiermilch äufserst ähnlich; in der Ruhe sammelt sich das Oel in der Form von Rahm auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und die wässerige Flüssigkeit wird von Essigsäure ähnlich wie Milch coagulirt. Der Hauptunterschied der Saamenmilch von der Thiermilch besteht darin, dafs sie in der Siedhitze gerinnt und dafs sich mit dem Oel eine dem coagulirten Eiweifs gleiche Materie im geronnenen Zustande abscheidet. Die von der geronnenen Masse getrennte (grünlichgelbe) Flüssigkeit wird in 24 Stunden sauer, sie setzt ein blendend weifses Coagulum ab und in der Flüssigkeit findet sich Milchsäure. Setzt man derselben vor dem Sauerwerden Zucker zu, so geräth dieser in Gährung. Die faulende Saamenmilch verbreitet den Geruch nach Käse. (*Soubeiran*, Journ. de Pharm. T. XII. p. 52, fand in der gefaulten Masse kein Käsoxid.) — Der weifse Bestandtheil der öligen Saamen ist in kaltem Wasser löslich und nähert sich in seinen Eigenschaften dem Pflanzenalbumin, insofern er durch die Hitze, und dem Pflanzencasein, insofern er durch Essigsäure gerinnt. Der weifse Bestandtheil der süfsen und bittern Mandeln übt ferner eine eigenthümliche Wirkung auf das Amygdalin aus, und es ist von *Robiquet* gezeigt worden, dafs sie einer leicht veränderlichen Materie angehört (Synaptase), die in den andern öligen Saamen fehlt. Durch Behandlung mit Aether und kochendem Alkohol scheinen die Eigenschaften des weifsen Bestandtheils der öligen Saamen übrigens eine wesentliche Veränderung zu erleiden, wenigstens haben *Robiquet* und *Boutron* gezeigt, dafs die mit kochendem Alkohol behandelte Kleie von bittern Mandeln an kaltes

Wasser eine reichliche Menge löslicher Materie abgiebt, welche dem Wasser eine schleimige Beschaffenheit ertheilt. Diese Auflösung der Siedhitze ausgesetzt, wird trübe und dick, ohne zu gerinnen. Beim Erkalten nimmt sie die Beschaffenheit von Kleister an und wird beim Erwärmen flüssiger.

Alle diese Körper bedürfen einer genaueren Untersuchung.

In dem *Maismehl* oder *Welschkorn* (Zea Mais) fand *Gorham* eine eigene, zähe, klebende Substanz von wachsgelber Farbe, die er *Zein* nannte (Journ. d. Phys. 93, 156). *Bizio* zerlegte dasselbe in *Gliadin*, *Zymon* und fettes Oel (*Schweigger's* Journ. f. Ch. u. R. Bd. 7. S. 377). Nach neueren Versuchen enthält das Welschkorn 4 pCt. eines gelben, durch Aether ausziehbaren, fetten Oels.

## *Fungin.*

Diese Substanz macht die Hauptmasse der *Pilze* (*Schwämme*) aus. Eine weifsliche, zellig-fibrose, im feuchten Zustande weiche, etwas elastische, fade schmeckende Substanz. Liefert in trockner Destillation nicht unbeträchtlich Ammoniak. Es verbrennt, an der Luft entzündet, mit Flamme; bildet, mit Salpetersäure destillirt, Blausäure, künstlichen Gerbestoff, sogenanntes künstliches Bitter, Kleesäure und eine fettige Substanz. In kochender Kalilauge löst es sich fast vollständig zu einer seifenartigen Verbindung auf.

## *Calendulin.*

Dieser in der Ringelblume (*Calendula officinalis*) von *Geiger* und nachher von *Stoltze* gefundene eigenthümliche Stoff scheint dem Entdecker dem *Gliadin* nahe zu stehen. — Man erhält es aus den Blättern und Blumen der Ringelblume, indem man sie mit Weingeist auszieht, verdunstet, das Extract mit Wasser behandelt, dann den unlöslichen Rückstand mit Aether digerirt. Das darin Unlösliche ist Calendulin. — *Eigenschaften:* Eine weifsgelbliche durchscheinende Masse von festem Zusammenhang; geschmack- und geruchlos. Unlöslich in Wasser, schwillt aber damit zu einer häutigen elastisch zähen, sehr klebenden Masse, und dann zu einer Gallerte auf. In Verbindung mit den übrigen extractiven Theilen der Pflanze ist es löslich in Wasser und ertheilt dem wässerigen Auszug die Eigenschaft, selbst bei grofser Verdünnung in der Kälte gallertartig zu gestehen. Ist leichtlöslich in Weingeist, die etwas Wasser haltende geistige Lösung hinterläfst beim Verdampfen das Calendulin als eine weifse, durchscheinende Gallerte. Unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Aber in ätzenden wässerigen Alkalien ist es leicht löslich, Säuren fällen es daraus in Flocken, welche auf Zusatz von Alkohol verschwinden. Auch in concentrirter Essigsäure ist es leichtlöslich, Wasser fällt es daraus in Flocken. — Mit Bassorin oder einer ähnlichen schleimigen Substanz kann es hiernach nicht zusammengeworfen werden. Dieser Körper scheint übrigens keinen Stickstoff zu enthalten (*Hofmann*). (Vergl. Dissertatio de Calendula officinali etc. auctore *Ph. L. Geigero*, Heidelbergae 1818.)

## Anhang zu den schwefelhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen.

In Pflanzensäften ist das Pflanzenalbumin in Verbindung mit Alkalien, mit Kali und Natron enthalten, denen es seine Löslichkeit verdankt; es findet sich vorzüglich in denjenigen Pflanzensäften, welche, wie der Saft der Gemüspflanzen, keine saure Reaction besitzen; in dem Traubensaft, sowie in andern, welche durch organische Säuren eine saure Reaction erhalten, scheint Pflanzencasein enthalten zu seyn. Doch sind hierüber keine nähere Untersuchungen bekannt. Das Pflanzencasein in den Hülsenfrüchten enthält eine reichliche Menge Kali in chemischer Verbindung. Das Pflanzenfibrin hinterläfst nach dem Verbrennen eine alkalifreie Asche.

Mit dem durch Siedhitze in Pflanzensäften coagulirenden Pflanzenalbumin scheiden sich fette, meistens kristallisirende, gelb oder grün gefärbte Materien ab, die sich durch Aether oder Alkohol davon trennen lassen; ebenso ist das aus seinen wässerigen Auflösungen sich von selbst abscheidende (milchsaure) Pflanzencasein begleitet von Fett, und aus dem Pflanzenfibrin, was dem ausgeprefsten Saft der Gräser die unklare und trübe Beschaffenheit giebt, läfst sich durch Aether ebenfalls ein Fett in schönen, klaren, durchsichtigen Kristallen ausziehen. Diese Materien sind nicht näher untersucht.

Die zähe klebrige Beschaffenheit erhält das aus Weizenmehl dargestellte Pflanzenfibrin durch einen in andern Säuren selten vorkommenden Bestandtheil, der sich durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol davon trennen läfst. Die weingeistige Auflösung setzt beim Verdampfen diesen Stoff in Gestalt eines sehr zähen klebrigen Syrups ab, der, mit Aether behandelt, ein Fett abgiebt und trocken die äufsere Beschaffenheit des Horns besitzt. Dieser Stoff löst sich leicht in ätzendem Ammoniak zu einer trüben Flüssigkeit, welche, zum Sieden erhitzt, beim vorsichtigen Zusatz von Essigsäure ein weifses Gerinnsel absetzt, nicht unterscheidbar in seinem Ansehen von frisch geronnenem Käse. Dieses Gerinnsel enthält Schwefel und ist in seiner Zusammensetzung von dem des Pflanzenalbumins nicht verschieden. Von seinen klebenden Eigenschaften her hat das rohe aus Weizenmehl dargestellte Pflanzenfibrin den Namen *Kleber*, die klebende Substanz *Gliadin, Pflanzenleim* erhalten.

Eine Materie von gleichem chemischen Verhalten erhält man beim Auskochen von Roggenmehl mit Alkohol in dieser Flüssigkeit gelöst. Sie kann durch Zusatz von Wasser, oder Abdampfen, Behandlung des Rückstandes mit Aether rein erhalten werden. In diesem Zustande ist sie bräunlich, hart wie Horn, zähe, klebend, unlöslich in Wasser und Aether; ihre weingeistige Lösung wird durch Sublimat, Gerbesäure und Bleizucker gefällt; gegen Ammoniak, Kali verhält sie sich wie das Gliadin. Wird die concentrirte Auflösung in Aetzkali unter Zusatz von etwas essigsaurem Bleioxid gekocht, so wird die Flüssigkeit nach einiger Zeit schwarz wie Dinte, von gebildetem Schwefelblei. In Essigsäure löst sie sich leicht; in concentrirter Salzsäure mit purpurrother Farbe (*Held*). In 100 Theilen enthält sie 56,88 Kohlenstoff, 7,87 Wasserstoff, 15,83 Stickstoff, 19,92 Sauerstoff (und Schwefel). (*Held.*)

Eine dritte Substanz von schleimiger Beschaffenheit hat *Saussure* aus dem rohen Kleber dargestellt und ihr den Namen *Mucin* gegeben.

Werden Pflanzensäfte, welche frei von Gerbesäure und Gallussäure sind, bei Zutritt der Luft in höherer Temperatur abgedampft, so scheidet sich das in ihnen gelöste Pflanzenalbumin sogleich oder beim Abdampfen ab. Dasselbe geschieht mit dem darin gelösten Pflanzencasein; bei dieser Abscheidung findet Sauerstoffaufnahme aus der Luft statt, das Extract löst sich nicht mehr vollständig in Wasser, sondern hinterläfst eine in Wasser und Alkohol unlösliche, meist schwarze oder braune Substanz, welche auf glühenden Kohlen einen stinkenden Horngeruch verbreitet. Dieser Extract-Absatz ist früher mit dem Namen stickstoffhaltiger Extractivstoff bezeichnet worden, er besteht hauptsächlich aus Pflanzenalbumin oder Pflanzencasein, welche durch die Einwirkung der Luft eine (nicht näher untersuchte) Veränderung erlitten haben.

Alle Pflanzensäfte erleiden, frisch ausgeprefst und der Luft ausgesetzt, eine Veränderung in ihrer Beschaffenheit, sie färben sich mehr oder weniger dunkel, manche braun oder schwarz, und werden trübe; diese Veränderung beschränkt sich anfänglich auf die Schwefel- und Stickstoffhaltigen Bestandtheile des Saftes; einmal eingetreten wird sie, wenn der Saft Zucker und andere leicht veränderliche stickstofffreie Materien enthält, auf diese übertragen und es tritt die sogenannte geistige Gährung ein, in welcher sich die Zersetzung des stickstoffhaltigen Bestandtheils im Safte vollendet. Meistens erhöht sich hierbei die Temperatur der gährenden Flüssigkeit und es scheidet sich ein schmutziggelber oder grauer Bo-

densatz ab, bekannt unter dem Namen *Hefe* oder *Ferment*. Die stickstofffreien Bestandtheile der Säfte, namentlich der Zucker, zerlegen sich hierbei in Alkohol und Kohlensäure, oder in Milchsäure, Schleim und Mannit; das relative Verhältnifs dieser Produkte steht mit der Temperatur der gährenden Flüssigkeit in einer bestimmten Beziehung, und mit der Art und Weise der Umsetzung, in der sich die Bestandtheile der stickstoffhaltigen Substanz befinden.

Wenn die Umsetzung der Bestandtheile des Zuckers vollendet ist und es bleibt noch stickstoffhaltige Substanz im Safte gelöst, so hört bei Abschlufs der Luft die weitere Veränderung auf. Bei Zutritt der Luft hingegen fährt diese Substanz fort, Sauerstoff aufzunehmen, und der Act dieser Oxidation überträgt sich auf den Alkohol, er wird in Essigsäure übergeführt. Bleiben in dem gebildeten Essig noch Materien zurück, welche die Fähigkeit haben, Sauerstoff aufzunehmen, so verschwindet nach und nach die Essigsäure und es erzeugen sich neue, nicht näher untersuchte Produkte.

Ist die Menge des Zuckers in den Pflanzensäften überwiegend, so geht der gelöste stickstoffhaltige Körper in den Zustand der unlöslichen Hefe über, und der Zucker in dem davon getrennten gegohrnen Saft erleidet keine weitere Veränderung mehr.

Bei Gegenwart von Weinsäure im gährenden Safte bilden sich Aetherarten (Oenanthsäureäther), welche den gegohrnen Flüssigkeiten einen eigenthümlichen Geruch ertheilen. (In einem Versuche, in welchem man einen vom fetten Oel befreiten, bereits in Zersetzung übergegangenen wässerigen Auszug von süfsen Mandeln mit Zucker gähren liefs, wurde durch Destillation reiner, mit Wasser abscheidbarer Essigäther erhalten. *J. L.*)

Man unterscheidet *Obergährung*, *Untergährung*, *Nachgährung*. Die Obergährung findet bei Abschlufs oder unvollkommenem Zutritt der Luft, die Untergährung bei vollem Zutritt der Luft in weiten offenen Gefäfsen statt. Durch eine niedere Temperatur (10 — 12° C.) wird die Essigbildung bei der *Untergährung* gehindert. Die bei Ausschlufs der Luft gegohrne Flüssigkeit behält, wenn der Saft arm war an Zucker, das Vermögen, Sauerstoff aufzunehmen, wodurch Essigbildung herbeigeführt wird. In der Untergährung wird die Abscheidung der stickstoffhaltigen Substanz vollkommen bewirkt; je nach dem Grade ihrer Entfernung vermindert sich das Vermögen der gegohrnen Flüssigkeit, in Essig überzugehen; bei vollkommener Abscheidung wird sie nicht mehr sauer.

*Nachgährung* nennt man die fortschreitende Veränderung der letzten Reste von Zucker und stickstoffhaltiger Substanz; es ist eine Art Untergährung, welche durch den unvollkommenen Luftzutritt sehr verlangsamt wird.

Werden Pflanzensäfte, welche die Fähigkeit haben, in Gährung überzugehen, oder schon in Gährung befindliche, in verschlossenen Gefäfsen auf 100° erhitzt, so hört alle weitere Veränderung völlig auf, sie tritt erst mit der Berührung mit dem Sauerstoff der Luft wieder ein.

Werden frische Pflanzentheile, deren Saft Zucker und Pflanzencasein enthält, mit oder ohne Zusatz von Kochsalz, sich selbst überlassen, so entsteht nach und nach milchsaures Pflanzencasein, was in Fäulnifs (Gährung) übergeht und seinen Zustand der Zersetzung den löslichen Bestandtheilen des Saftes mittheilt. Der Zucker verwandelt sich in Milchsäure, und die Pflanzentheile nehmen den Geruch von altem Käse an (*Sauerkraut, saure Rüben, gekochte unreife oder reife Erbsen*). Die grünen Schoten von Bohnen, welche eine reichliche Menge Pflanzenalbumin enthalten, werden unter diesen Umständen nicht sauer. Auf eine ähnliche Weise verhalten sich feuchte Pflanzenstoffe (Mehl), welche Pflanzenfibrin und der Lösung fähige stickstofffreie Materien enthalten.

Das Pflanzenfibrin, in dem Zustande, wie es in dem Weizenmehl enthalten oder frisch daraus dargestellt (also vor dem Auskochen mit Alkohol), geht bei Gegenwart von Wasser unausgesetzt einer Veränderung

entgegen, und äufsert in den verschiedenen Perioden dieses Zustandes eine sehr merkwürdige Einwirkung auf Stärkmehl.

Setzt man einem dünnen Kleister von Kartoffelstärkmehl das gleiche Gewicht an Weizenmehl hinzu und setzt diese Mischung einige Stunden lang einer Temperatur von 60—70° aus, so verliert sie ihre kleisterartige Beschaffenheit und wird dünnflüssig, zuletzt süfs; sie kann durch Hefe in Gährung gesetzt werden und liefert Alkohol und Kohlensäure. Die Kartoffelstärke findet sich theils in Dextrin, theils in Zucker verwandelt. Wendet man anstatt des Weizenmehls frischen Kleber an, so wird durch seine Einwirkung auf den Stärkekleister die Mischung durchsichtig und klar. Bei dieser Zuckerbildung bildet sich etwas Kohlensäure, sie findet übrigens statt bei völligem Ausschlufs der Luft. (*De Saussure.*)

Manche Mehlsorten, oder Saamen, die fertig gebildetes Dextrin oder eine dieser ähnlichen Substanz enthalten, wie Roggenmehl, werden, mit Wasser von 65—70° zu einem dicken Brei angerührt, schon nach 3—4 Stunden durchsichtig und sehr süfs.

Bei dieser Umwandlung wird der die Zerlegung bewirkende Theil des Pflanzenfibrins löslich in der Flüssigkeit (im Wasser).

Am vollkommensten geht die Ueberführung des Pflanzenfibrins in eine lösliche Materie, welche die Eigenschaft besitzt, Stärkmehl und Dextrin in Zucker überzuführen, bei dem Keimungsprocefs der Pflanzenfibrinhaltigen Saamen vor sich. Ein klarer, mäfsig concentrirter, kalter oder warmer Auszug von gekeimter Gerste oder Weizen (*Malz*), mit Stärkmehlkleister in einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur in Berührung, macht den Kleister in einigen Minuten dünnflüssig, und bewirkt die völlige Verwandlung des Stärkmehls in Traubenzucker nach einigen Stunden. Je nach der Menge des angewendeten Gerstenmalzes ist die Verwandlung des Stärkmehls mehr oder weniger vollkommen. 100 Stärkmehl, 1000 Wasser und 25 Th. Gerstenmalz lieferten *Dubrunfaut* 90 Th. Zucker; bei Anwendung von weniger Gerstenmalz bleibt ein Theil der Stärke unverändert, oder er findet sich in der Auflösung als *Dextrin*.

Die in dem Keimungsprocefs gebildete Substanz hat von *Payen*, der sie mit *Persoz* entdeckte, den Namen *Diastase* erhalten; sie wird nach ihm auf folgende Weise erhalten.

*Diastase.* Frisch gekeimte Gerste wird in einem Mörser mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser zu einem Brei zerrieben und in einem Sack von Leinwand stark ausgeprefst. Man setzt der ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr Alkohol zu, als nöthig ist, um ihre schleimige Beschaffenheit aufzuheben und um sie filtrirbar zu machen. Hierdurch wird eine stickstoffhaltige Materie gefällt, welche als Pflanzenalbumin betrachtet werden mufs, da sie durch eine Temperatur von 75° zum Gerinnen gebracht werden kann. Nach der Absonderung derselben setzt man aufs Neue so lange Alkohol hinzu, als noch Trübung bewirkt wird. Der Niederschlag wird durch wiederholte Auflösung in Wasser und Fällungen mit Alkohol gereinigt. Man sammelt den zuletzt erhaltenen Niederschlag auf einem Filter, nimmt ihn noch feucht davon ab und trocknet ihn, in dünne Schichten auf Glas ausgebreitet, bei 40—50°.

Man kann auch die gekeimte Gerste mit ihrem gleichen Volum Wasser auf 75° erhitzen, wodurch das Pflanzenalbumin in der Gerste coagulirt wird. Wird die Masse nun ausgeprefst, so erhält man eine Lösung von Zucker, färbender Substanz und von Diastase im Wasser, die man filtrirt und mit Alkohol fällt. Der Niederschlag ist unreine Diastase, sie scheidet sich in Flocken ab, die man auf einem Filter sammelt und bei niederer Temperatur trocknet. Wie aus diesen Verfahrungsweisen sich von selbst ergiebt, fehlt jeder Anhaltpunkt zur Beurtheilung ihrer Reinheit, sie kann namentlich nicht frei von *Dextrin* seyn. Nur soviel ist gewifs, dafs diese nach beiden Methoden gewonnenen Niederschläge das Vermögen, Stärkekleister in Zucker überzuführen, im höchsten Grade besitzen. Aus der gekeimten Gerste der Bierbrauer erhält man selten mehr wie $\frac{1}{500}$ Diastase. (*Payen*).

Die Diastase ist fest, weifs, nicht kristallinisch, unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser und schwachem Weingeist; die wässerige Lösung ist ohne Reaction, ohne hervorstechenden Geschmack, sie wird nicht durch basisch essigsaures Bleioxid gefällt; die wässerige Auflösung verändert sich äufserst rasch, wird sauer und verliert ihre Wirkung auf den Stärkekleister; in trocknem Zustande geschieht diefs ebenfalls, wiewohl erst in längerer Zeit, durch Sieden mit Wasser augenblicklich.

Sie enthält um so weniger Stickstoff, je mehr sie sich dem Zustand der Reinheit nähert (?) (je weniger gefärbt sie ist). Rohrzucker und Gummi, sowie Inulin, werden durch Diastase nicht in Traubenzucker verwandelt, was bekanntlich durch verdünnte Schwefelsäure geschieht; allein sie übertrifft diese im hohen Grade in der Fähigkeit, Stärkekleister in Dextrin oder Zucker überzuführen. Ein Theil Diastase reicht hin, um 2000 Theile Amylon ihres kleisterartigen Zustandes zu berauben (in ein Gemenge von viel Dextrin mit sehr wenig Zucker zu verwandeln).

Man kann dem Stärkekleister durch kohlensaures Kali, Natron, Kalk eine alkalische Reaction ertheilen, ohne dafs damit die Einwirkung der Diastase gehindert wird. (*Payen & Persoz*).

Nach *Guerin-Varry* lieferten 100 Amylon, 1000 Wasser und 1,7 Diastase 17,58 Zucker, mit 6,13 Diastase erhielt er aus 100 Amylon 86,91 Zucker. Da nun, wie oben angegeben, *Dubrunfaut* bei Anwendung von 25 Gerstenmalz, aus 100 Amylon 90 Zucker erhielt, so sollte man in 25 Pfund Gerstenmalz 6,35 Diastase vermuthen, was nahe soviel beträgt als wie der ganze Gehalt der Gerste an stickstoffhaltigen Bestandtheilen. Bei einem Verhältnifs von 1 Th. Gerstenmalz auf 20 Kartoffelstärke, wird die letztere vorzüglich in Dextrin verwandelt.

Nicht alle Theile des gekeimten Saamens enthalten das auf Stärkekleister wirkende Princip, es findet sich namentlich nicht in den Würzelchen, sondern vorzugsweise in der Nähe des Keims. (*Payen & Persoz.*)

Aus dem Verhalten der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Getreidesaamen gegen Stärkmehl ergiebt sich ihre Wirkungsweise in der Bier- und Branntwein-Fabrikation.

*Bierwürze.* Zur Darstellung der Bierwürze wird Gerste mit Wasser eingequellt, sodann in einer nicht zu hohen Schicht der Luft ausgesetzt, wo sie nach häufigem Wenden den vierten bis fünften Tag zu keimen beginnt. Ein hinlänglicher Zutritt von Luft (Sauerstoff) ist eine Bedingung zur Entwickelung des Keims. Die Körner, welche feucht, vor der Luft geschützt, sich selbst überlassen werden, keimen nicht, sondern schimmeln. Durch häufiges Umschaufeln wird die zu hohe Erwärmung verhütet und der Luft ein hinlänglicher Zutritt gestattet. Bei diesem Keimungsprocefs entwickelt sich eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Die Saamen nehmen eine schwach saure Reaction und einen süfsen Geschmack an. Die gekeimten Körner heifsen *Malz*. Wenn der Keim die Länge des Korns erreicht hat, so wird der Keimungsprocefs unterbrochen. Diefs geschieht durch Austrocknen in der Luft (*Luftmalz*), oder in einem warmen Luftstrom (*Darrmalz*). Wird zum Austrocknen eine die Temperatur von 100° übersteigende Hitze angewendet, so wird die Wirkung der gebildeten Diastase auf frisches Stärkmehl zerstört.

Das geschrotene Malz wird grob gemahlen und für sich allein oder mit Zusatz von ungemalzter Gerste (Weizen, Hafer etc.) mit Wasser von 60—75° ausgezogen. Am besten ist, das Malz mit Wasser in einem durch Wasserdampf zu erhitzenden Gefäfse mehrere Stunden lang in einer Temperatur von 75° zu erhalten. Hierdurch wird Stärke und Diastase im Wasser löslich, und die Verwandlung der ersteren in Zucker, die nur theilweise beim Keimen stattgefunden hat, vollendet. Die Flüssigkeit wird sehr süfs, sie heifst jetzt *Würze*. Man läfst sie abfliefsen und laugt das einmal ausgezogene Malz mit kochendem Wasser vollständig aus. Dieses Auslaugen geschieht am zweckmäfsigsten auf die Weise, dafs man das Malz in drei kleine Kufen (ohne doppelten Boden) vertheilt, sodann eine derselben mit kochendem Wasser anfüllt, nach dem Durcheinanderarbeiten das

noch heifse Wasser auf die zweite, von dieser auf die dritte Kufe abfliefsen läfst, wodurch man concentrirtere Auszüge erhält, die man dem ersten Auszuge hinzufügt. Ein dreimaliger Auszug mit heifsem Wasser wird zu verdünnt, als dafs er die Kosten des Eindampfens lohnen würde.

Alle Auszüge zusammen, kommen jetzt in einen gemeinschaftlichen Kessel und werden darin ins Sieden gebracht und darin erhalten, theils um das aufgelöste Pflanzenalbumin durch Coagulation abzuscheiden, theils um die (zu verdünnte) Würze zu concentriren. Gegen das Ende dieser Operation wird (1 bis 2 p. c. von dem Gewichte des Malzes) Hopfen der kochenden Flüssigkeit zugesetzt, eine Zeitlang noch im Sieden erhalten, sodann auf 12—15° C. abgekühlt und durch Hefe in Gährung gesetzt. Die gegohrne Flüssigkeit ist *Bier*.

In Belgien werden spirituöse Flüssigkeiten aus ungemalztem Getreide, aus Gerste, Weizen etc., wiewohl nie ohne Zusatz von Gersten- oder Dinkel- (Dinkel oder Spelz, *Seigle blanc*) Malz, gebraut, welche unter die Biere nicht gerechnet werden können, da man keinen Hopfen zusetzt; sie sind sehr süfs, kommen ohne Hefe in Gährung und sind sehr wenig haltbar.

Ein Zusatz von Kartoffelstärke beim Einteigen des Malzes hat man an vielen Orten mit Vortheil in Anwendung gebracht. Andere Bierbrauer setzen vor der Gährung der Bierwürze Syrup aus Kartoffelstärkmehl zu.

Die braune Farbe vieler Biere beruht theils auf der Anwendung des in höherer Temperatur getrockneten Malzes (Darrmalz), theils wird sie durch geröstete Gerste oder Gerstenmalz gegeben. Ein lange dauerndes Kochen der Würze giebt ihr ebenfalls eine mehr oder weniger braune Farbe.

*Branntweinbrennerei.* Aus *Getreide.* Zur Darstellung des Getreidebranntweins wird entweder ungemalztes Getreide (in ein grobes Mehl verwandelt) für sich allein, gewöhnlicher aber mit einem Zusatz von Malz angewendet. Man hat es vortheilhaft gefunden, nicht einerlei Getreide, sondern eine Mischung zweier Getreidearten (Roggen und Gerste, oder Weizen und Gerste, Hafer etc.) zu verwenden. Auf 4 Th. Getreide nimmt man 1 Th. Malz. Das Mehl (10 Theile) wird mit Wasser von 70—75° (31 Theile) aufs innigste gemischt und mehrere Stunden in bedeckten Gefäfsen sich selbst überlassen. Sehr bald fängt die anfänglich dicke Masse an, dünnflüssig zu werden und nimmt einen süfsen Geschmack an. Man verdünnt alsdann mit (49 Theilen) Wasser, so dafs die Mischung eine Temperatur von 24 bis 26° C. behält. Man setzt alsdann Hefe zu und unterwirft nach beendigter Gährung die Flüssigkeit der Destillation. Kalkhaltiges Wasser (Brunnenwasser) oder Zusatz von Kreide beim Einmeischen, erhöht den Ertrag an Branntwein, indem es die Säurebildung (den Uebergang des Alkohols in Essig und die Bildung der Milchsäure) hindert. Wie erwähnt erhält man durch Einteigen von Roggenmehl mit Wasser von 70—75° ohne allen Malzzusatz eine sehr süfse Flüssigkeit, die mit Hefe in Gährung übergeht.

*Aus Kartoffeln.* Zur Darstellung des Kartoffelbranntweins werden die Kartoffeln mit Wasserdampf gar gekocht und durch mechanische Vorrichtungen noch heifs in einen Brei verwandelt; diesem Brei wird $1/_{16}$ von dem Gewicht der Kartoffeln (ein Drittel oder Viertel von dem Gewicht des darin enthaltenen Stärkmehls) frisches oder lufttrocknes Malzschrot aufs innigste zugemischt, und soviel Wasser zugesetzt, dafs die Temperatur der Mischung 66—70° beträgt. Nach einer bis zwei Stunden ist die Masse dünnflüssig und süfs; sie wird rasch abgekühlt (um die Säurung zu verhüten), mit Hefe in Gährung gesetzt und sodann der Destillation unterworfen.

An manchen Orten setzt man den zerkleinerten Kartoffeln Roggenmehl zu, erhält die Temperatur eine Zeitlang auf 70° und verfährt wie angegeben. Zusatz von Alkalien, welche die Säure binden, hat sich beim Branntweinbrennen aus Kartoffeln vorzüglich bewährt.

100 ℔ (50 Kilogr.) Weizen liefern in guten Brennereien 15,3 D. M. (30,7 Litres) Branntwein von 50 %.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 ℔ Roggen liefern | 14,7 D. M. | (29,4 Litres) | Branntwein von 50 %. |
| — Gerste — | 14,08 — | (28,16 — ) | — — |
| — Kartoffeln — | 5,5 — | (11 — ) | — — |

Aus zuckerhaltigen Früchten, Aepfeln, Birnen, Pflaumen, Kirschen, Heidelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren etc., erhält man nach der Gährung der mit den Kernen zerstofsenen und mit etwas Wasser angerührten Früchte oder des Saftes (Traubensaftes) für sich, durch Destillation, mehr oder weniger durch den Geschmack sich unterscheidende Branntweine. Der Rückstand des gegohrnen und der Destillation unterworfenen Johannisbeersaftes enthält Citronsäure und läfst sich auf ihre Darstellung benutzen (2800 Kilogr. lieferten *Silloy* 182 Litres Branntwein von 20° B. und 21 Kilogr. Citronsäure). Aus den Früchten der wilden Kastanien, wenn sie von ihrem adstringirenden Bestandtheil durch Behandlung mit etwas Aschenlauge und Auswaschen befreit sind, läfst sich durch Zusatz von Malz, wie aus den Kartoffeln, Branntwein erhalten.

Der aus Kartoffeln dargestellte Branntwein enthält in der Form des sogenannten Fuselöls Amyloxidhydrat, was ihm Geruch und Geschmack und schädliche Eigenschaften ertheilt. Durch Filtriren über hinlängliche Mengen grobem Kohlenpulver von leichten Hölzern, Zusatz von Bleichkalk, Salpeter- und Schwefel-Säure, Destillation mit Aetzkali wird das Fuselöl theils zerstört, theils zurückgehalten. Dafs dieses Fuselöl ein Produkt der Gährung ist und durch genauere Beachtung der Bedingungen, unter denen es sich bildet, vermieden werden kann, geht zweifellos aus der Erfahrung hervor, dafs es ebenfalls aus dem letzten Syrup in der Runkelrübenzuckerfabrikation (Melasse) durch Gährung desselben in reichlicher Menge zum Vorschein kommt. (*Gaultier de Claubry*, Comptes rendus T. XV. p. 171.)

Der Getreidebranntwein erhält seinen Geruch und Geschmack von dem Aether einer fetten Säure, die sich namentlich aus Roggenmehl durch Auskochen mit Alkohol ausziehen läfst. Das aus dem Getreidebranntwein gewonnene Fuselöl ist von *Mulder* untersucht worden. Das rohe Oel, mit Kalilauge destillirt, liefert im Rückstand önanthsaures und margarinsaures Kali; das Destillat besteht aus Weingeist und einem flüchtigen Oel, welches 85 Kohlenstoff, 10,27 Wasserstoff und 4,67 Sauerstoff enthält. *Mulder* nennt es Getreideöl (Ol. siticum, von σῖτος frumentum).

Der Weinbranntwein enthält Oenanthsäureäther; in vorzüglicher Menge erhält man denselben durch Destillation der in der Gährung sich abscheidenden Weinhefe.

*Brod.* Zur Brodbereitung dienen alle Mehlarten, welche Pflanzenfibrin enthalten. Ein Theil des Mehls wird mit Wasser von 27 bis 45° zu einem dünnen gleichförmigen Teige eingeknetet, sodann mit einem Gährmittel aufs innigste gemengt und 4—6 Stunden oder länger an einem warmen Orte sich selbst überlassen. In dieser Masse stellt sich sehr bald eine Gasentwickelung ein, die Masse hebt sich und wird dünnflüssiger. Um ihr die zum Backen gehörige Consistenz zu geben (das Auseinanderfliefsen zu verhindern) wird in diesem Zeitpunkte eine gehörige Quantität Mehl eingeknetet, in Brode geformt und diese einer Temperatur von 160—170° ausgesetzt.

Beim Einteigen des Mehls mit warmem Wasser ist bei dem Weizenmehl die Temperatur nicht hoch genug, um die Stärke in Kleister zu verwandeln und mittelst dieser Zucker- und Dextrin-Bildung durch die Einwirkung des Pflanzenfibrins einzuleiten. Als Gährmittel wird beim Weizenmehl vorzüglich Bierhefe angewendet, durch deren Wirkung auf den im Mehle enthaltenen Zucker Weingeist und Kohlensäure gebildet wird. Die letztere treibt den Teig auf und macht ihn blasig und porös. Beim Backen entweicht der Alkohol und die Kohlensäure, und in der hohen Temperatur wird das Amylon zum Theil in einen süfsen, elastischen Kleister verwandelt. Kaltes Wasser löst aus Weizenbrod nur wenig auf; mit warmem Wasser bekommt man einen Auszug, der durch Iod stark blau gefärbt wird.

In feuchtem Weizenmehl stellt sich bei Abschlufs der Luft eine Zersetzung, oft erkennbar durch Ammoniakbildung, ein, welche sich ausschliefslich auf das Pflanzenfibrin beschränkt. Zusatz von Hefe zu einem Teige aus diesem Mehl befördert diese Zersetzung, der Teig wird dünnflüssig, bleibt schmierig und fliefst beim Backen. Durch Zusatz zum Mehl von sehr verdünnter Schwefelsäure oder Alaun ($^1/_{10}$ bis $^1/_5$ p. c.) wird dieser Nachtheil gehoben, ohne schädliche Folgen für die Gesundheit. Durch diese Zusätze wird die Zersetzung des Pflanzenfibrins unterdrückt; eine zu grofse Quantität davon, hemmt die Gährung ganz.

Beim Einteigen von Roggenmehl mit warmem Wasser findet Zuckerbildung statt, durch den Zusatz von Sauerteig wird geistige Gährung eingeleitet, der gebildete Alkohol geht sehr rasch in Essigsäure über. Ist der Sauerteig zu alt, so enthält er Milchsäure und es findet durch ihn Milchsäurebildung in dem Teige statt. Das Roggenbrod löst sich zum Theil in kaltem Wasser, dieser Auszug wird durch Iod schwach weinroth gefärbt, er enthält eine beträchtliche Menge Gummi.

Da in dem gewöhnlichen Verfahren der Brodbereitung, um das Mehl in den zum Kauen geeigneten und verdaubareren Zustand zu versetzen, eine gewisse Anzahl seiner für die Ernährung vollkommen tauglichen Bestandtheile geopfert werden mufs, um die Gährung zu bewirken, ist man namentlich in England bedacht gewesen, diesem Verluste vorzubeugen und ein gutes und schmackhaftes Brod ohne Gährung hervorzubringen. Diese Versuche sind vollkommen gelungen. Man backt in England vortreffliches Brod, indem man dem Teige zuerst eine gewisse Menge doppelt kohlensaures Natron und sodann eine zur Bildung von Kochsalz genau entsprechende Menge reine Salzsäure zusetzt. In Glasgow wendet man hierzu Alaun und doppelt kohlensaures Natron an.

Der Verlust an Brod, der durch die Gährung des Teiges verursacht wird, beträgt nach der Bestimmung *Thomson's* 6$^1/_2$ p. c., in der Art, dafs wenn ein gegebenes Gewicht Mehl 1500 Laibe gegohrnes Brod giebt, so erhält man daraus ohne Gährung 1600 Laibe von gleichem Gewichte (*Thomson.*)

Die Nahrhaftigkeit aller Mehlsorten steht im geraden Verhältnifs zu ihren zur Blutbildung dienenden stickstoffhaltigen Bestandtheilen. Von dem aus verschiedenen Mehlsorten bereiteten Brod müssen, um einen gleichen Effect im Körper hervorzubringen, ungleiche Mengen genossen werden, von dem an Blutbestandtheilen armen Brod mehr, wie von andern Brodsorten. Hieraus ergiebt sich von selbst, dafs der Zusatz von Kartoffeln, von Stärkmehl und Dextrin die Nahrhaftigkeit des Brodes vermindert. Um diese Thatsache in ihrer richtigen Bedeutung aufzufassen, darf man sich nur an die Quantität von Nahrung erinnern, welche verschiedene Thierklassen zu ihrer Ernährung bedürfen. Die Gefräfsigkeit derselben steht im umgekehrten Verhältnifs zu den in der Nahrung enthaltenen Blutbestandtheilen, die sie verzehren. Eine Holzraupe z. B. verzehrt ihr 5- bis 8faches Gewicht von der an Pflanzenalbumin oder stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen ärmsten Holzsubstanz der Waldbäume. Aehnlich wie bei dieser, geht bei den Menschen alle stickstofffreie Substanz, die sie mehr geniefsen, als von dem Organismus aufnehmbar ist und verwendet wird, in die Excremente über; es ist defshalb vernünftiger, nicht über ein gewisses Verhältnifs davon in den Körper zu bringen, und auch das an den Blutbestandtheilen reichste Mehl enthält immer noch eine zu grofse Menge davon. (Die Excremente eines Hundes, der mit Weizenbrod gefüttert wird, enthalten Amylon.)

### *Fäulnifs der Schwefel- und Stickstoff-haltigen Pflanzenstoffe.*

Das Verhalten der Saamen der Getreidepflanzen im Keimungsprocefs zeigt, dafs der stickstoff- und schwefelhaltige Bestandtheil derselben eine

Veränderung erleidet, in deren Folge er in wässerigen Flüssigkeiten löslich wird. In diesem löslichen Zustande sowohl, wie während seines Uebergangs, erleidet er eine Umsetzung, die sich den Elementen des Amylons überträgt. Das Amylon verwandelt sich in Dextrin, zuletzt in Zucker. Die unzweifelhaftesten Erfahrungen beweisen, dafs der organische Procefs des Keimens keineswegs die Bedingung ist zur Verwandlung des Amylons in Zucker, oder zu dem Uebergang der stickstoffhaltigen Bestandtheile in die lösliche Substanz, durch deren Gegenwart sie bewirkt wird. Es ist erwähnt worden, dafs an vielen Orten Belgiens aus Gerste, Weizen, Buchweizen, Hafer geistige Getränke ohne Hopfen, sogenannte *Weifsbiere*, gebraut werden, die sich durch ihren süfsen Geschmack vor allen eigentlichen Bieren auszeichnen. Der wichtigste und bemerkenswertheste Umstand in dieser Bierbereitung ist, dafs sich in der erhaltenen Würze, der Abwesenheit des Hopfens wegen, die Gährung von selbst einstellt, deren Eintreten in den braunen Bieren durch die aromatischen Bestandtheile des Hopfens gehemmt wird, dafs man also, um sie einzuleiten, keine Hefe zusetzt, und dafs in diesen Flüssigkeiten die Gährung sich genau so vollendet, wie in Trauben und andern Säften. Diese Biere enthalten übrigens nach der Gährung noch eine beträchtliche Menge Amylon. In Bouteillen gefüllt, vollendet sich die Gährung, wobei das gelöste Amylon verschwindet. Geschieht diefs Einfüllen in Bouteillen nicht sehr bald, so werden diese Biere von gebildeter Milchsäure sehr sauer. (*De Konink.*)

Es mufs hieraus geschlossen werden, dafs die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Saamen nach und nach die nämliche Form anzunehmen vermögen, in welcher sich die stickstoffhaltigen Stoffe befinden, durch deren Zersetzung bei Gegenwart von Luft die Gährung in dem Trauben- und andern Säften bewirkt wird.

Da nun überdiefs mit Kleber allein die Verwandlung des Stärkekleisters in Zucker bewirkt werden kann, so geht hieraus hervor, dafs der Stoff, dem man den Namen *Diastase* gegeben hat, nichts weiter ist, als Kleber in einem gewissen Stadium der Umsetzung seiner Bestandtheile.

Nach der Untersuchung *Proust's* (Ann. de chim. et de phys. T. V. p. 342) enthalten 100 Theile Gerstenmehl

| | *von ungekeimter* | *von gekeimter Gerste.* |
|---|---|---|
| Gelbes Harz | 1 | 1 |
| Gummi | 4 | 15 |
| Zucker | 5 | 15 |
| Kleber | 3 | 1 |
| Mit heifsem Wasser Kleister-bildendes Stärkmehl | 32 | 56 |
| In heifsem Wasser unlösliches Stärkmehl | 55 | 12 |

Nach *de Saussure's* Untersuchung sind die Bestandtheile des Weizens:

| | Vor dem Keimen. | Nach dem Keimen. | Nach 6monatlicher Berührung mit Wasser beim Ausschlufs der Luft. |
|---|---|---|---|
| Stärkmehl | 72,72 | 65,8 | 61,81 |
| Kleber | 11,75 | 7,64 | 0,81 |
| Dextrin | 3,46 | 7,91 | 1,93 |
| Zucker | 2,44 | 5,07 | 10,79 |
| Albumin | 1,43 | 2,67 | 8,14 |
| Kleie | 5,5 | 5,6 | 4,07 |
| Kohlensäure, Essigsäure, Alkohol | 0,000 | 0,000 | unbestimmte Mengen. |

Aus der blofsen Ansicht dieser Zahlen ergiebt sich, dafs der Kleber (das Pflanzenfibrin) durch den Keimungsprocefs sowohl, wie durch die

Berührung mit Wasser, in den löslichen Zustand übergeht; eine Modification, die in der zweiten und dritten Analyse als Albumin aufgeführt ist.

Unter dem Namen *Mucin* beschrieb *de Saussure* eine Substanz, die in dem rohen Kleber enthalten und von Pflanzen-Fibrin, -Albumin und Pflanzenleim in mehreren Eigenschaften abwich; in unreinem Zustande bleibt es aufgelöst im Wasser zurück, wenn der frisch dargestellte Kleber aus Weizenmehl mit Alkohol ausgekocht, die Auflösung mit ihrem Volum Wasser gemischt und bis zur Entfernung alles Alkohols im Wasserbade erhitzt wird; diese wässerige Lösung, welche ohne Wirkung auf Pflanzenfarben ist, geht schnell in Fäulnifs über und reagirt dann alkalisch; durch Abdampfen derselben erhält man das Mucin in Gestalt einer durchsichtigen Masse, welche verbrennt die Produkte der Thiersubstanzen giebt; es löst sich in Kalilauge und zeigt in dieser Lösung alle Eigenschaften des Pflanzenalbumins oder Pflanzenfibrins; es macht etwa 1 p. c. des trocknen Klebers (also $\frac{1}{9}$ p. c. des Weizenmehls) aus. Die Wirkung der Bestandtheile des rohen Klebers auf Amylon ist, wie sich wegen ihres verschiedenen Grades von Löslichkeit in Wasser voraussehen liefs, sehr verschieden. 100 Th. Amylon in Kleister verwandelt, geben, im Wasserbade mit der gehörigen Menge Wasser auf 50 bis 70° 10 Stunden lang erhalten, mit 50 Pflanzenleim (dem in Alkohol löslichen Bestandtheil des rohen Klebers) 6 Th. Dextrin und $1\frac{3}{4}$ Th. Zucker, mit 50 Mucin (dem in Wasser löslichen Bestandtheil des Pflanzenleims) 15 Th. Dextrin und 22 Th. Zucker, mit 50 rohem Kleber $16\frac{1}{2}$ Th. Dextrin und $14\frac{1}{2}$ Th. Zucker. (*de Saussure*, Biblioth. universelle 1833. Juli. pag. 200—276.)

*Fäulnifs des feuchten Klebers* (unreinen Pflanzenfibrins). Der aus Weizenmehl dargestellte frische Kleber schwillt unter Wasser bei 10—15° nach einigen Tagen unter Gasentwickelung auf, und entwickelt eine reichliche Menge kohlensaures Gas, reines kohlenstofffreies Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoff, er wird weicher und flüssiger, fadenziehend; das Wasser, womit er bedeckt ist, wird sehr sauer und enthält *Käsoxid*, essigsaures, phosphorsaures und kässaures Ammoniak; seine Farbe ändert sich in braunroth, zuletzt wird er schwärzlich, er löst sich zuletzt in mehr Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, welche sauer reagirt und durch Chlor, Mineralsäuren, Sublimat und Galläpfelaufgufs gefällt wird, Alkalien damit zusammengebracht, entwickeln Ammoniak. (100 Grm. frischer Kleber entwickelten in *de Saussure's* Versuchen in 5 Wochen 2807 Kubikcentimeter Gas, was $\frac{3}{4}$ Kohlensäure und $\frac{1}{4}$ reines Wasserstoffgas enthielt.) *Siehe Käsoxid und Kässäure.*

Das Pflanzencasein fault unter Wasser mit stinkendem Käsgeruch und entwickelt reichlich Schwefelwasserstoffgas.

*Ferment, Weinhefe, Bierhefe.* — Der in der Gährung des Weins sich bildende Absatz, die *Weinhefe*, ist grau oder gelblichweifs; unter dem Microscope betrachtet scheint er aus lauter durchscheinenden Kügelchen zu bestehen, an denen sich weder ein Kern noch sonst ein Zeichen von Organisation wahrnehmen läfst, zuweilen sind sie perlenschnurartig aneinandergereiht; sich selbst überlassen fährt dieser Absatz fort, Kohlensäure zu entwickeln, zuletzt geht er in stinkende Fäulnifs über. *Braconnot*, welcher die Weinhefe aus rothem Weine untersucht hat (Ann. de chim. et de phys. T. XLVII. p. 59), fand, dafs dieser Absatz sich vollständig in schwachen alkalischen Laugen, selbst in Kalkwasser löst, und dafs er daraus durch alle Säuren gallertartig wieder gefällt wird. Die gefällte Masse röthet kaum Lackmus, in Berührung mit kohlensaurem Kalk oder Bittererde löst sie sich wieder vollständig in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt. In Wasser zertheilt sie sich, ohne eine vollständige Lösung zu geben; damit gekocht, gerinnt sie zu dicken festen Flocken, scheidet sich vollständig von der Flüssigkeit ab und verliert dadurch ihre Löslichkeit in schwachen alkalischen Laugen. Nur durch Kochen mit starker Kalilauge geht sie wieder

eine lösliche Verbindung damit ein und nimmt ihre frühern Eigenschaften wieder an. In schwacher Ammoniakflüssigkeit gelöst und abgedampft, bleibt eine braune, glänzende, zerbrechliche Substanz, die in Wasser wie Bassoragummi aufquillt, ein Theil davon löst sich im Wasser, der unlösliche Theil geht mit Gerbsäure eine Verbindung ein, ähnlich wie Leim, er wird von Kalkwasser und Ammoniak nicht mehr aufgenommen.

Durch trockne Destillation erhält man daraus Ammoniak, empyreumatisches Oel und Schwefelwasserstoff. In Säuren ist dieser Bestandtheil der Hefe nicht löslich. Frisch niedergeschlagen, ist sie ohne Wirkung auf den Zucker. Mit siedendem Alkohol behandelt, giebt die Weinhefe (von rothem Wein) eine kristallinische wachsartige Substanz ab, und die Flüssigkeit hält in Lösung einen rothen Farbstoff, sowie etwas Gerbsäure und eine ölartige Materie. Trocken verbrannt, hinterläfst sie 36 p. c. einer weifsen Asche, von der sich 25 Theile im Wasser lösen. 100 Th. Weinhefe enthielten nach *Br.* Analyse 20 Th. org. Substanz, 0,50 wachsähnliches Fett, 1,60 salbenähnliches Oel, 6 phosphors. Kalk, 60,75 Weinstein, 5,25 weinsauren Kalk, 0,40 weinsaure Bittererde, 2,80 schwefelsaures und phosphorsaures Kali, 2,00 Sand. (*Braconnot.*)

Die Bierhefe zeigt unter dem Microscope eine der Weinhefe ähnliche Beschaffenheit, eine chemische Untersuchung derselben ist sehr wünschenswerth. Sich selbst überlassen, geht sie bald in stinkende Fäulnifs über; ihre Wirkung auf den Zucker wird durch Auskochen mit Wasser, Berührung mit starkem Alkohol, Quecksilbersalzen, Holzessig, ätherischen Oelen, schwefliger Säure vernichtet.

Mit Traubenzucker in Berührung, bewirkt sie sehr rasch die Zerlegung des Zuckers. Rohrzucker gährt langsamer und verwandelt sich vor dem Zerfallen in Alkohol und Kohlensäure, in Traubenzucker (*H. Rose*).

Eine gegebene Quantität Bierhefe mit immer neuem Zuckerwasser in Berührung gebracht, hinterläfst 10—15 p. c. Rückstand, welcher frei von Stickstoff ist, ohne Horngeruch verbrennt, und die Fähigkeit, Gährung zu erregen, völlig verloren hat. Unter denselben Umständen bleibt bei Anwendung von Weinhefe von rothem Wein zuletzt ein Rückstand, welcher nach *Braconnot* noch sehr reich an Stickstoff ist; allein die Hefe, welche *Braconnot* untersuchte, enthielt Gerbsäure, d. h. eine gerbsaure Verbindung des stickstoffhaltigen Bestandtheils des Traubensaftes, von dem sich nicht behaupten läfst, dafs er die Eigenschaft, Gährung zu erregen, jemals besafs, der, ähnlich wie der Leim, durch die Gerbsäure seine Fähigkeit, zu faulen, verliert und unverändert im Rückstande bleiben mufs, wenn der die Gährung bedingende Theil der Hefe sich in neue Produkte umgesetzt hat.

Die Bierhefe unterscheidet sich zuletzt von der Weinhefe (aus rothem Wein) durch ihre Löslichkeit in Säuren. (*Thomson.*)

*Käsoxid, Kässäure* (*Aposépédine*); entdeckt von *Proust*. Wenn man feuchten Kleber mehrere Monate, mit Wasser bedeckt, sich selbst überläfst, bis die Gasentwickelung in Folge der vollendeten Fäulnifs aufgehört hat, die Masse mit vielem Wasser verdünnt, von dem Ungelösten abfiltrirt, in der Wärme bis zur Syrupconsistenz concentrirt und an einem kühlen Ort sich selbst überläfst, so erhält man eine kristallinische Masse von widrigem Käsgeruch und Geschmack. Mit Alkohol gemischt, löst sie sich zum grofsen Theil auf, unter Abscheidung eines weifsen Pulvers, was man durch Waschen mit Alkohol, sowie durch Auflösung in Wasser, Behandlung mit Thierkohle und Kristallisation oder Fällung der concentrirten Flüssigkeit mit Alkohol rein erhält. (*Proust, Walter Crum.*)

Diese Materie, welche von *Proust* den Namen *Käsoxid* erhalten hat, stellt glänzendweifse glimmerartige Blättchen dar, welche weich und fettig im Anfühlen, durch kaltes Wasser kaum benetzt in heifsem Wasser leicht gelöst werden. Die kaltgesättigte Auflösung enthält in 15 Theilen 1 Theil Käsoxyd. Die Auflösung ist geruchlos, von einem schwachen Geschmack

nach gebratenem Fleisch, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; es löst sich wenig in kaltem Alkohol, nicht in Aether, leicht in alkalischen Laugen; in einem Luftstrom auf einem Platinblech schmilzt es und verflüchtigt sich dem Anschein nach ohne Zersetzung; der Destillation unterworfen, wird ein Theil davon in Ammoniak und ein höchst stinkendes Oel zersetzt, es bleibt ein Rückstand von Kohle. Zusammensetzung unbekannt.

*Kässäure.* Wenn man die obenerwähnte alkoholische Auflösung, aus welcher sich das Käsoxid abgesetzt hat, mit ihrem gleichen Volumen starken Weingeist vermischt, so scheidet sich eine syrupartige, nicht näher untersuchte, Flüssigkeit ab, und die darüberstehende Flüssigkeit enthält essigsaures, phosphorsaures Ammoniak, so wie das Ammoniaksalz einer eigenthümlichen Säure, welche *Proust* mit *Kässäure* bezeichnet. Kocht man den Rückstand, welcher nach Entfernung des Alkohols bleibt, mit überschüssigem kohlensaurem Bleioxid, so entweicht kohlensaures Ammoniak, es schlägt sich unlösliches phosphorsaures Bleioxid nieder, und die Flüssigkeit enthält essig- und kässaures Bleioxid gelöst. Das letztere, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff getrennt, liefert eine Flüssigkeit, welche abgedampft Kässäure, in der Form eines Syrups, von bitterlich saurem käsartigem Geschmack hinterläfst; ihre wässerige Auflösung ist ohne Wirkung auf Platinchlorid, auf Kalk-, Zinn- und Blei-Salze; in Silberauflösung bringt sie einen weifsen Niederschlag hervor, der am Licht roth wird; Sublimat wird ebenfalls davon gefällt; mit Galläpfelaufgufs gemischt, entsteht ein weifser dicker Niederschlag. Die Kässäure wird von Salpetersäure leicht zerlegt, es entsteht hierbei eine reichliche Menge Oxalsäure, Benzoesäure (?), zuletzt Picrinsalpetersäure. (*Proust* bemerkt, dafs sich hierbei auch oxalsaurer Kalk bilde, was auf einen Kalkgehalt in seiner Säure hinweist.) Trocken erhitzt zerlegt sie sich und liefert die Produkte der thierischen Körper. Diese Säure bedarf, in Hinsicht auf ihre Eigenthümlichkeit, einer neuen Untersuchung. (Siehe übrigens die Zersetzungsprodukte des Käses durch Fäulnifs.)

## Schwefel- und stickstoffhaltige Bestandtheile des Thierorganismus.

Die Bestandtheile des Thierkörpers, welche Schwefel und Stickstoff enthalten, finden sich hauptsächlich im Blute, in der Muskelfaser und in der Milch. Die Hauptbestandtheile des Blutes sind *Thieralbumin* und *Thierfibrin*, die Milch enthält *Thiercasein;* aufser diesen mufs zu den schwefelhaltigen Thierbestandtheilen noch das *Chondrin* (Knorpelleim) und der *Schleim* der Galle und das *Horn* gerechnet werden.

### *Thieralbumin. Eiweifsstoff.*

In reinem Zustande ist das Thieralbumin nur unvollkommen bekannt; die Eigenschaften, die man ihm zuschreibt, beziehen sich auf sein Verhalten im Blutserum und im Weifsen der Hühnereier.

Als reinstes Thieralbumin ist (nach *Pr. Denis*) der Niederschlag zu betrachten, welcher entsteht, wenn man Blutserum oder Eiweifs mit Essigsäure genau neutralisirt und mit sehr vielem Wasser verdünnt; das Albumin scheidet sich in Gestalt von durchscheinenden, körnig gelatinösen Flocken ab, die, mit reinem Wasser gewaschen, ein kleisterartiges Ansehen haben, übrigens frei von Säure und löslichen Salzen sind.

*Albumin im Blutserum.* Das Blutserum, in gelinder Wärme verdampft, hinterläfst eine durchscheinende, harte, brüchige Masse, welche sich durch Digestion wieder vollständig in Wasser löst. Gepulvert und auf einem Filter mit Wasser gewaschen, bleibt ein gelatinöser Rückstand, der alle Eigenschaften des obigen durch Essigsäure gefällten Albumins

besitzt. Beide sind in reinem Wasser sehr wenig löslich, leicht hingegen in den schwächsten alkalischen Laugen und in allen Salzen mit alkalischer Basis, namentlich salpeter- und schwefelsaurem Natron.

*Albumin im Eiweifs.* Das Weifse im Hühnerei besteht aus dünnen, durchsichtigen, grofsen Zellen, welche eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, *Eiweifs*, einschliefsen, welche ziemlich stark alkalisch reagirt. Mit vielem Wasser geschlagen, scheiden sich in der Ruhe die Zellen in Gestalt von dünnen durchscheinenden Häuten von der Auflösung. Eine ähnliche Trennung findet statt im Eiweifs, was man einem starken Kältegrad längere Zeit aussetzt. *)

Das in gelinder Wärme eingetrocknete Eiweifs ist gelblich, durchscheinend, glänzend, zerreiblich, geschmack- und geruchlos. Mit kaltem Wasser in Berührung, kehrt es in seinen ursprünglichen Zustand einer schleimigen Flüssigkeit zurück. Eingeäschert hinterläfst es 6 — 7 p. c. Salze (Kochsalz, kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Natron und phosphorsauren Kalk).

In offnem Feuer bläht sich Eiweifs auf unter Verbreitung eines Geruches nach verbrannten Federn, unter Schwärzung und Entflammung, es bleibt eine schwerverbrennliche Kohle.

Im luftleeren Raume getrocknetes Eiweifs (von Enteneiern) giebt an Weingeist (von 0,821 spec. Gewicht) Natron, Kochsalz und Fett ab (2,2 p. c. von seinem Gewicht); ebenso löst Alkohol aus trocknem Blutserum Salze und Fett auf, der Rückstand ist in beiden Fällen nicht mehr im Wasser löslich, sondern bildet damit eine gallertartige zähe Masse, die sich in Salzen mit alkalischer Basis leicht löst.

Das Albumin erleidet durch den Einflufs der Wärme eine sehr merkwürdige Veränderung in den Eigenschaften, die es im Eiweifs und Blutserum besitzt. Für sich oder mit etwas Wasser verdünnt, gesteht es bei 63 bis 73° zu einer festen, weifsen, elastischen Masse, welche beim Trocknen gelb, spröde, durchscheinend, hornartig wird. Sehr verdünnte Mischungen von Wasser mit Eiweifs oder Blutserum werden beim Erhitzen trübe, ohne Gerinnung; aber beim Entfernen des Wassers durch Verdampfen scheidet sich geronnenes Eiweifs in Flocken oder Häuten ab. Zwei gleiche Portionen des nämlichen Eiweifses, von welchem man die eine Portion bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, die andere nach vorhergegangener Gerinnung zur Trockne gebracht hat, hinterlassen gleichviel Rückstand (*Chevreul*). Das trockne coagulirte Eiweifs nimmt im Wasser seine weiche, elastische, undurchsichtige Beschaffenheit wieder an. (Ein Theil getrocknetes coagulirtes Eiweifs saugt, in Wasser gelegt, in vier Tagen 5 Th. Wasser ein; frisches Enteneiweifs hinterläfst, im luftleeren Raume getrocknet, 13,65 festen Rückstand. *Chevreul.*)

Das coagulirte Eiweifs ist in kaltem Wasser unlöslich, es löst sich in siedendem Wasser beim anhaltenden Kochen zum Theil auf. Mit etwas Wasser in eine starke Glasröhre eingeschlossen und auf 150° erhitzt, entsteht eine klare Auflösung, die beim Erkalten nicht gelatinirt. (*L. Gmelin, Wöhler.*)

Das Albumin im Blutserum und Eiweifs zeigt in Berührung mit andern Körpern folgendes Verhalten.

Mit Sauerstoffgas in Berührung, wird das Volumen dieses Gases in 24 Stunden nicht merklich geändert; bei Gegenwart von Kali erfolgt eine Absorbtion des Gases. Chlorgas oder Chlorwasser bringen darin ein weifses Gerinnsel hervor. Das Blutserum, sowie Eiweifs, absorbiren beträchtliche Mengen kohlensaures Gas. Durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. läfst sich die alkalische Reaction des

---

*) Die weifsen Häute, die sich hierbei ausscheiden, sind nach *Couerbe* stickstofffrei (?), zerreiblich, in kochendem Wasser nicht löslich. *Couerbe* bezeichnete die Substanz derselben mit dem Namen *Oonin*.

mit Wasser verdünnten und von der Zellensubstanz durch Filtriren befreiten Eiweifses und Blutserums hinwegnehmen, ohne dafs eine Veränderung entsteht. Wird diese Flüssigkeit mit vielem Wasser vermischt, so entsteht ein gelatinöser durchscheinender Niederschlag, der, mit reinem Wasser gewaschen, frei von Säure und löslichen Salzen ist; er ist leicht löslich in Essigsäure und Phosphorsäure, sowie in den schwächsten alkalischen Laugen; er wird ferner leicht in Auflösungen von Salzen mit alkalischen Basen aufgenommen, namentlich salpeter- und schwefelsaurem Natron. Durch Kochen mit Wasser verliert er diese letztere Eigenschaft. *P. Denis* betrachtet diesen Niederschlag als reinstes Albumin, was seine Mischbarkeit und Löslichkeit im Wasser der Gegenwart von Natron oder Salzen mit alkalischen Basen im Blut und Eiweifs verdankt. Die concentrirte Auflösung desselben in Salpeterwasser gerinnt beim Erhitzen zu einer festen Masse.

Mit etwas Wasser verdünntes und filtrirtes Eiweifs oder Blutserum läfst sich mit verdünnter Schwefelsäure, ohne Trübung, bis zum Entstehen einer sauren Reaction vermischen. Die erhaltene schwefelsaure Auflösung giebt beim Verdampfen im leeren Raum eine blafs citronengelbe Masse, die sich mit Hinterlassung eines schleimigen Schwefelsäure-haltigen Rückstandes löst. Diese Auflösung gerinnt bei 65°, sie wird durch Alkohol, sowie durch überschüssige Schwefelsäure, selbst durch Essigsäure gefällt. Der in diesen Fällen gebildete Niederschlag enthält Albumin in chemischer Verbindung mit Schwefelsäure. Durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zu Albumin-haltigen Flüssigkeiten wird das Albumin nahe vollständig in der Form dieser schwefelsauren Verbindung ausgefällt (*Berzelius*); die letztere kann durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak entzogen werden. Nach *Hruschauer* entsteht nur bei Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit Eiweifs oder Blutserum sogleich eine Coagulation, welche zum Theil dem Freiwerden von Wärme oder Wasserentziehung zuzuschreiben ist. Werden beide mit ihrem einfachen oder doppelten Volum Wasser vermischt, so entsteht bei Zusatz von kalter verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 2 bis 4 Theile Wasser), auch bei einem grofsen Ueberschufs, kein Niederschlag, erst nach einigen Stunden tritt eine Scheidung ein, es entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, dem bei hinreichend langem Waschen die Säure entzogen werden kann, ohne dafs sein Volumen beträchtlich abnimmt. Die Existenz einer chemischen Verbindung von Albumin mit Schwefelsäure ist hiernach sehr problematisch.

Fällt man Eiweifs oder Blutserum mit Salzsäure, so entsteht ein dickes weifses Gerinnsel, welches, mit reinem Wasser gewaschen, sich vollständig löst. Zusatz von Säure bewirkt in dieser Auflösung aufs Neue eine Fällung; wird sie mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der, mit Wasser gewaschen, frei von Salzsäure ist. Trocken mit Aether behandelt, löst dieser Fett daraus auf. (*Berzelius.*) Salpetersäure verhält sich ähnlich wie Salzsäure. Der entstehende weifse Niederschlag erhält durch Waschen eine schleimige kleisterartige Beschaffenheit; Zusatz von überschüssiger Salpetersäure fällt aus dem klaren Waschwasser weifse gallertartige Flocken, die bei längerer Berührung mit concentrirter Säure gelb werden. In Essigsäure ist der zuerst durch Salpetersäure entstehende Niederschlag löslich. Durch Fällung des Blutserums und Eiweifses mit Salzsäure und Salpetersäure scheint das Albumin eine besondere Veränderung zu erleiden; diese Säuren sind in ihrer Wirkung jedenfalls sehr verschieden von der Wirkung der Schwefelsäure. (*Hruschauer.*)

Essigsäure und Phosphorsäure bringen, Albuminauflösungen im Ueberschufs zugesetzt, keine Fällung hervor; die essigsaure Lösung gerinnt nicht beim Sieden. (*Berzelius.*)

Verdünnte Kali- und Natronlauge mischt sich mit Eiweifs und Blutserum in allen Verhältnissen. Diese Mischungen coaguliren nicht beim Sieden; abgedampft bildet sich auf der Oberfläche eine ziemlich feste Haut,

die sich so oft erneuert, als noch Albumin in Lösung sich befindet. Concentrirte Kali- oder Natronlaugen bewirken in dem Eiweifs eine Gerinnung durch Wasserentziehung, bei gelinder Erwärmung entsteht hingegen eine vollkommene Auflösung, beim Kochen tritt Zersetzung ein (siehe Anhang). Kalk- und Barytwasser lassen sich mit verdünntem Eiweifs ohne Trübung mischen.

Eiweifs und Blutserum geben (durch ihren Gehalt an freiem Alkali) mit Alaun, mit vielen Metallsalzen, namentlich Blei-, Eisen-, Kupfer-, Quecksilber- und Silber-Salzen, Niederschläge, welche, mit Wasser gewaschen, Verbindungen von Albumin mit den Metalloxiden hinterlassen. Wird das freie Alkali durch Essigsäure hinweggenommen, so entsteht im Eiweifs oder Blutserum durch Kupfer- oder Bleisalze keine Fällung. Ein Ueberschufs des Salzes oder von Albumin löst meistens den entstandenen Niederschlag wieder auf; sie lösen sich ferner in ätzenden Alkalien, in neutralen Salzen mit alkalischer Basis, Iodkalium, phosphorsaurem Natron, Blutlaugensalz und verdünnten Säuren.

Quecksilberchlorid zeigt in einer Auflösung, welche $^1/_{2909}$ Albumin enthält, das Albumin durch einen weifsen Niederschlag noch an. (Albumin, Milch etc. dient als Gegenmittel bei Quecksilbervergiftungen.)

Alle sauren Auflösungen des Albumins werden durch Galläpfeltinktur und Blutlaugensalz gefällt.

Galläpfelaufgufs fällt das Eiweifs und Blutserum in bräunlichgelben, zusammenhängenden, pechartigen Flocken. Durch eine Auflösung von Kreosot entsteht ebenfalls ein starker Niederschlag.

Durch Zusatz von Alkohol zu Eiweifs und Blutserum entsteht ein starkes Gerinnsel, der entstehende Niederschlag löst sich nicht in reinem Wasser.

Weingeistfreier Aether verdickt das Eiweifs zu einer festen Gallerte, ebenso Terpentinöl. Das Blutserum gerinnt nicht durch Aether.

Uncoagulirtes Albumin, mit Alkohol gekocht, dem man etwas Kalilauge zugesetzt hatte, löst sich zum grofsen Theile auf. Beim Erkalten scheiden sich Flocken aus, die sich im Wasser und Alkohol wieder lösen. (*Scherer.*)

*Verhalten des gekochten Albumins.* Es ist völlig unermittelt, in welchem Zustande sich das Albumin befindet, was in den Niederschlägen enthalten ist, die in dem Vorhergehenden beschrieben worden sind; höchst wahrscheinlich ist es in keinem derselben von der Beschaffenheit, die es durch Erhitzen oder Sieden mit Wasser erhält. Die Gerinnung durch Hitze findet statt in luftleeren Gefäfsen, ohne Gasentwickelung, ohne Vergröfserung oder Verminderung des Umfangs. (Frischgelegte Eier, oder solche, die man sogleich nach dem Legen mit Oel überzog, sollen durch Hitze nur unvollständig gerinnen.) Das mit Wasser wohl ausgekochte Eiweifs hinterläfst in der Asche keine löslichen alkalischen Salze, sondern nur phosphorsauren und schwefelsauren Kalk.

In einer sehr verdünnten Mineralsäure, Salzsäure z. B., löst sich gekochtes Eiweifs bei 70 — 80°, unter Zurücklassung von wenig weifsen Flocken, in einigen Tagen auf. Wird die Salzsäure einige Stunden mit der Schleimhaut des Labmagens vom Kalbe digerirt, so erlangt sie die Fähigkeit, gekochtes Eiweifs bei 30 — 40° in 8 — 12 Stunden aufzulösen.

Die Auflösung in kochender concentrirter Salzsäure färbt sich nach einiger Zeit schön blau, zuweilen purpurroth.

In schwacher Kalilauge löst sich gekochtes Eiweifs leicht auf; die Auflösung giebt, mit Schwefelsäure übersättigt, einen zarten weifsen Niederschlag, welcher frei von Schwefelsäure ist.

Durch Kochen einer concentrirten alkalischen Lösung von Eiweifs tritt Zersetzung ein, die Flüssigkeit empfängt einen Gehalt von Schwefelkalium; durch Bleisalze erhält man jetzt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei; Säuren bewirken eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff und scheiden bei genauer Neutralisation einen gelatinösen Niederschlag ab, der sich in einem Ueberschufs von Säure wieder löst. In

Kalkwasser ist das gekochte Eiweifs ebenfalls löslich. (*Scheele.*) Sich selbst überlassen fault das Blutserum und Eiweifs bei Zutritt der Luft ziemlich rasch, es entsteht unter andern Produkten, die nicht näher untersucht sind, Schwefelammonium. Das gekochte Eiweifs widersteht unter Wasser lange Zeit der Fäulnifs.

## *Thierfibrin.*

Das Thierfibrin wurde besonders von *Fourcroy & Vauquelin, Berzelius* etc. untersucht; es bildet einen Bestandtheil des Blutes, der Lymphe und des Chylus, und macht die Hauptmasse der Muskeln aus.

Wenn frisches Blut während dem Gerinnen mit einem Stabe oder einer Ruthe gepeitscht und geschlagen wird, so hängt sich das Fibrin in Gestalt von dicken, aufgequollenen, elastischen, weifsen Fäden an dem Stabe an. Durch Kneten in erneutem reinem Wasser befreit man es von dem Blutfarbestoff. Man kann es auch aus dem Blutkuchen gewinnen, wenn derselbe in reine Leinwand eingebunden und in einem Strome reinen Wassers so lange geknetet und gewaschen wird, bis das Wasser klar und farblos abfliefst. Zur weiteren Reinigung digerirt man das Fibrin mit Alkohol und Aether, wodurch fette Materien entfernt werden.

Im trocknen Zustande stellt das Fibrin eine sehr zähe, harte, hornartige, durchscheinende, gelbliche oder graue, geruch- und geschmacklose Masse dar, welche in höherer Temperatur schmilzt, nach verbranntem Horn riecht und eine schwer einzuäschernde stickstoffhaltige Kohle hinterläfst. Vollkommen verbrannt bleiben 0,77 bis 2,5 p. c. Asche, welche phosphorsauren Kalk und Bittererde enthält.

Das frisch dargestellte feuchte Fibrin (aus arteriellem Blut der Kuh) enthält (durch Austrocknen im leeren Raume bestimmt) 80,65 p. c. Wasser, das aus venösem Blut 78,95 Wasser. (*Chevreul.*)

Der trockne Faserstoff nimmt im Wasser sein dreifaches Gewicht Wasser wieder auf, ohne übrigens ganz sein früheres Ansehen wieder zu gewinnen. In siedendem Wasser schrumpft das Thierfibrin ein, verliert seine elastische Beschaffenheit und wird weich und zerreiblich, bei längerem Sieden wird es zum grofsen Theil aufgelöst. Die Auflösung schmeckt nach Fleischbrühe, sie trocknet zu einer spröden, gelblichen, durchsichtigen, in Wasser wieder löslichen Masse ein, ohne zu gelatiniren.

Feuchtes Fibrin, in einer mit Sauerstoffgas gefüllten und durch Quecksilber gesperrten Glocke absorbirt $^1/_{10}$ von dem Volumen des Gases und verwandelt das Rückständige in Kohlensäure. Ueberläfst man Fibrin (von venösem Blut) mit Wasser bedeckt, sich selbst, so wird die Mischung nach einigen Tagen schleimig und nimmt den Geruch nach altem Käse an, es entstehen Ammoniaksalze, sie wird nach und nach flüssig und coagulirt alsdann ähnlich wie Blutserum beim Erhitzen, Zusatz von Sublimat und Alkohol. 100 Gramme feuchtes Fibrin, auf einem Trichter mit Wasser bedeckt, was man alle zwei bis drei Tage abfliefsen liefs und wieder durch frisches ersetzte, verschwindet in drei Monaten völlig, nur eine dünne braune Schicht auf dem Papier hinterlassend, die sich nicht ablösen liefs. (*Gay-Lussac* Ann. d. chim. et de phys. IV. p. 71).

Muskelfleisch von Ochsen und ein Stück Leber verhielten sich gleich, mit dem Unterschiede jedoch, dafs das darin enthaltene Fett auf dem Filter zurückblieb.

Frisches Fibrin aus venösem Blut löst sich in gelinder Wärme in essigsaurem Natron und Salmiak (*Berthollet*), dasselbe löst sich bei 40 — 50° in einer kaltgesättigten Salpeterlösung. Die erhaltene Fibrinlösung coagulirt beim Kochen und wird durch Alkohol und Sublimat gefällt, so wie durch Essigsäure; sie zeigt mithin die Eigenschaften des Albumins (und Caseins).

Das Fibrin der Muskelfaser kann durch Salpeterlösung ebenfalls verflüssigt werden. Diese Eigenschaft geht dem Fibrin aus arteriellem Blute,

so wie dem Fibrin aus dem in entzündlichen Krankheiten gelassenen Blute ab. Durch Aussetzen an die Luft, Behandlung mit siedendem Wasser verliert auch das Fibrin des venösen Blutes seine Fähigkeit, sich in Salpeterwasser zu lösen.

Gegen Alkalien und Säuren verhält sich das Fibrin ähnlich wie das gekochte Albumin.

Mit Wasserstoffhyperoxid in Berührung bringt frisches Thierfibrin eine Zersetzung unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas hervor, durch Kochen oder Behandlung mit Alkohol verliert das Fibrin diese Eigenschaft.

## *Thiercasein.*

Das Thiercasein ist vorzüglich in der Milch der Säugethiere enthalten und der schwefel- und stickstoffhaltige Hauptbestandtheil derselben, welcher in dem Ernährungsprocefs zur Blutbildung verwendet wird.

Das Thiercasein ist in reinem Zustande unbekannt, man kennt nur seine Verbindungen mit Basen oder Säuren, zu welchen beiden es eine ausgezeichnete Verwandschaft besitzt. Die Widersprüche in den Eigenschaften, die man diesem Körper zuschreibt, erklären sich aus der Verschiedenheit der Verbindungen, die man davon dargestellt und irriger Weise als reines Thiercasein beschrieben hat.

Das reine Thiercasein ist für sich im Wasser nicht löslich und in der Milch durch Kali in Auflösung erhalten, welches derselben eine schwach alkalische Reaction ertheilt. Alle Säuren bringen bei vorsichtiger Neutralisation des Alkali's in der abgerahmten Milch keine Gerinnung hervor, erhitzt man aber nun zum Sieden, so scheidet sich das Casein in zähen, weifsen, zusammenklebenden Flocken aus. Bei einem Ueberschufs von Oxal- und Weinsäure löst sich der gebildete Niederschlag wieder auf; er ist sehr wenig löslich in verdünnten oder mäfsig concentrirten Mineralsäuren, woher es kommt, dafs in den Auflösungen des Thiercaseins in Pflanzensäuren durch Salzsäure und Schwefelsäure ein Niederschlag hervorgebracht wird. In der mit Wasser verdünnten Milch bringt Essigsäure einen Niederschlag hervor, der durch einen Ueberschufs von Säure wieder verschwindet. Verdünnte Phosphorsäure bringt in derMilch keine Gerinnung hervor, diese erfolgt sogleich, wenn der kochenden Milch einige Tropfen mäfsig concentrirter Phosphorsäure zugesetzt werden. Das durch überschüssige Schwefelsäure in der Milch hervorgebrachte Coagulum enthält eine gewisse Menge Säure in chemischer Verbindung, die durch Waschen hinweggenommen werden kann. Dieses Coagulum löst sich in kohlensauren Alkalien leicht und mit Aufbrausen auf und kann durch neuen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder daraus gefällt werden. Der Niederschlag, der durch Neutralisation der Milch mit Schwefelsäure beim Sieden erhalten wird, reagirt nicht sauer, er hinterläfst nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, Trocknen und Verbrennen eine alkalische Asche, welche Kalk, Gyps und phosphorsauren Kalk enthält. Wird das schwefelsaure Thiercasein mehrmals hintereinander in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst, kochend mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und in heifsem Wasser völlig ausgewaschen, so gelingt es zuletzt, ein schwefelsaures Thiercasein zu erhalten, was beim Verbrennen keine Asche mehr hinterläfst.

Das schwefelsaure Thiercasein ist in kaltem Wasser schwierig, in kochendem ziemlich leicht löslich. Die heifse Auflösung reagirt wie bemerkt sauer und giebt bei vorsichtigem Zusatz von kohlensaurem Kali ein starkes weifses Coagulum von Casein, was sich bei einem schwachen Ueberschufs von Alkali vollständig wieder löst. Diese Erscheinung dürfte sich nicht zeigen, wenn das Casein, wie man gewöhnlich glaubt, für sich im Wasser löslich wäre.

Setzt man schwefelsaurem Casein Barytwasser in kleinen Portionen zu, bis alle saure Reaction verschwunden ist, so erhält man einen in Wasser unlöslichen Rückstand. Digerirt man schwefelsaures Casein bei

gewöhnlicher Temperatur mit Wasser und kohlensaurem Baryt, so erhält man eine Auflösung von Casein, welche, zur Trockne abgedampft, eine Masse giebt, die 20 — 21 p. c. kohlensauren Baryt nach dem Verbrennen hinterläfst. (*Vogel.*) Auf diesem Wege kann demnach kein neues Casein dargestellt werden. Vermischt man abgerahmte Milch mit ihrem gleichen Volum Alkohol, so entsteht ein dicker weifser Niederschlag, welcher eine zähe, alkalische Asche nach dem Verbrennen hinterläfst. Mit Weingeist in feuchtem Zustande ausgekocht, löst sich eine beträchtliche Menge davon auf und scheidet sich beim Erkalten theilweise in Flocken wieder aus. Diese Flocken bestehen aus einer an Alkali reichen Verbindung des Caseins, sie lösen sich in reinem Wasser. (*Scherer.*) Die weingeistige Lösung des Caseins giebt, mit Essigsäure versetzt, einen Niederschlag, der bei einem Ueberschufs von Säure verschwindet. Alle weingeistigen Lösungen von Casein hinterlassen nach dem Abdampfen und Verbrennen eine alkalireiche Asche. (*Scherer*). Nach dem Auskochen des mit Alkohol aus der Milch erhaltenen Coagulums, mit Weingeist, Waschen mit Aether und Wasser, bleibt der gröfste Theil des Caseins im Rückstand und stellt in trocknem Zustande eine weifse, undurchsichtige, geruch- und geschmacklose und in Wasser unlösliche harte Masse dar, welche nicht als reines Casein betrachtet werden kann, da sie nach dem Verbrennen 10 p. c. Asche und namentlich phosphorsauren Kalk hinterläfst. (*Scherer*). Diese Masse, mit kaustischem Ammoniak in Berührung, schwillt wie Traganth auf und bildet eine Gallerte, die sich in mehr Wasser vollständig löst. Sie löst sich ferner mit Leichtigkeit in reinen und kohlensauren fixen Alkalien.

Man nimmt gewöhnlich an, dafs das kohlensaure Kali, was man nach dem Abdampfen und Verbrennung des Rückstandes der Molken erhält, in der Milch in der Form von milchsaurem Kali enthalten sey, allein in frischer Milch kann keine Milchsäure nachgewiesen werden. Man kann im Gegentheile die Milch mit einer beträchtlichen Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vermischen, ohne dafs sie eine saure Reaction annimmt. Wäre das Casein für sich in Wasser löslich und das Alkali an Milchsäure gebunden, so müfste ein jeder Tropfen der zugesetzten Säure ein Aequivalent Milchsäure in Freiheit setzen. (*Haidlen.*)

*Lösliches Thiercasein.* Mit diesem Namen bezeichnen wir mit *Braconnot* eine Verbindung des Thiercaseins mit Kali, welche erhalten wird, indem man schwefelsaures Casein mit Wasser zum Sieden erhitzt und so lange tropfenweise kohlensaures Kali zusetzt, bis sich alles vollständig zu einer schleimigen Flüssigkeit gelöst hat, welche trübe und unklar von eingemengten Fetttheilen ist. Man mischt sie mit Alkohol, bis ein schwacher Niederschlag gebildet wird und überläfst sie der Ruhe, wo sie sich klärt. Den Absatz am Boden und an der Oberfläche der Flüssigkeit trennt man durch Filtration und dampft die erhaltene klare Flüssigkeit zur Trockne ab. Die trockne Masse stellt lösliches Casein dar, von schwachsaurer Reaction, es ist fest, hart, unveränderlich an der Luft, durchsichtig und dem reinen arabischen Gummi sehr ähnlich, es löst sich in kaltem und kochendem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, die beim Abdampfen auf der Oberfläche eine Haut bildet, welche eben so oft wieder neu entsteht, als man sie hinwegnimmt. (*Braconnot.*)

Säuren verhalten sich gegen die Auflösung des Caseins wie gegen die Milch, mit Ausnahme der Phosphorsäure, durch welche keine Coagulation bewirkt wird. (*Braconnot.*) Die durch Säuren bewirkten Niederschläge lösen sich in essigsauren Alkalien auf. Alle Erden- und Metalloxide, Bittererde und Zinnoxid scheiden aus der Auflösung des löslichen Caseins das Casein ab, indem sie sich damit verbinden. In einer ähnlichen Weise verhalten sich Metallsalze oder Kalk, Baryt und Erdsalze. Setzt man zu einer Auflösung von Casein etwas Gypswasser und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich alles lösliche Casein in Gestalt eines unlöslichen Coagulums ab. Kohlensaurer Kalk oder schwefelsaurer Baryt mit einer Auflö-

sung von Casein erwärmt und abgedampft, geht damit eine unauflösliche Verbindung ein. (*Braconnot.*)

Alkohol hat keine Wirkung auf das lösliche Casein, in schwachem Weingeist ist es hingegen löslich. (*Braconnot.*)

Durch Zusatz von Zucker oder löslichen Salzen mit alkalischen Basen tritt ähnlich wie bei den Seifen eine Scheidung ein, das lösliche Casein scheidet sich in Gestalt einer körnigen Masse ab, die in reinem Wasser wieder löslich ist.

Mit Gummi erwärmt verliert das lösliche Casein völlig seine Löslichkeit, was *Braconnot* den darin enthaltenen Kalksalzen zuschreibt.

## *Die Milch.*

Beim Abdampfen der Milch in der Wärme an der Luft entsteht an ihrer Oberfläche eine weifse Haut, welche hinweggenommen, sich wieder erneuert. In einem sauerstofffreien Gase beobachtet man die Bildung derselben nicht. (*Scherer.*) Mit Alkohol und Aether von dem anhängenden Fett befreit stellt sie eine in kaltem und heifsem Wasser unlösliche, weiche, zerreibliche Masse dar, die beim Verbrennen Kalk und phosphorsauren Kalk hinterläfst. Wird die Milch im luftleeren Raum zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit einer Mischung von Aether und Alkohol ausgewaschen, so löst sich die Butter auf. Durch weitere Behandlung mit kaltem Wasser werden die Salze und der Milchzucker aufgelöst, zuletzt bleibt das Thiercasein im unlöslichen Zustande zurück. Dieser Weg wird gewöhnlich zur Analyse der Milch eingeschlagen.

Ueberläfst man die Milch der Einwirkung der Luft, so erleidet das aufgelöste Casein durch den Einflufs des Sauerstoffs eine Veränderung, die sich bei gewöhnlicher Temperatur auf den in der Milch enthaltenen Milchzucker überträgt. Nach 24 Stunden oder einigen Tagen gerinnt die Milch ohne bemerkliche Gasentwickelung zu einer zitternden, weifsen, gallertartigen Masse, die sich beim Erwärmen zu dicken weifsen Flocken zusammenzieht, welche in einer gelblichen Flüssigkeit, *Molken*, schwimmen. Bei dieser Aenderung in der Beschaffenheit der Milch beobachtet man einen Zeitpunkt, wo dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur noch vollkommen flüssig, durchaus keine äufserlich wahrnehmbaren Zeichen von Zersetzung darbietet, wo aber Coagulation eintritt, sobald sie zum Sieden erhitzt wird. In einem weiter fortgeschrittenen Zustande findet man, dafs sie schon bei gelinder Wärme zu einer zusammenhängenden Masse gerinnt und eine saure Reaction darbietet. (*Scherer.*) Diese Erscheinung hängt offenbar mit der ungleichen Menge der in diesen verschiedenen Stadien aus dem Milchzucker gebildeten Milchsäure zusammen, und das Gerinnen selbst mufs von der Gegenwart des Milchzuckers als abhängig betrachtet werden.

Die saure Reaction der Molken nimmt in *offenen Gefäfsen* bei fortdauernder Einwirkung des abgeschiedenen Caseins auf den noch vorhandenen Milchzucker zu, bis derselbe völlig verschwunden ist. Sättigt man die freie Milchsäure mit kohlensaurem Natron und fügt der Masse eine neue Quantität Milchzucker hinzu, so wird eine der zugesetzten Menge correspondirende Menge Milchsäure erzeugt, und in dieser Weise kann durch abwechselnden Zusatz von Natron und Milchzucker der letztere so lange in Milchsäure übergeführt werden, als noch Casein im Zustand der Umsetzung vorhanden ist. (*Fremy.*) Das durch Sauerwerden der Milch gebildete Coagulum hinterläfst nach dem Verbrennen 2 p. c. nichtalkalische Asche. (*Scherer.*) Durch Zusatz von kohlensauren Alkalien läfst sich das Sauerwerden der Milch vermeiden, es wird ferner verlangsamt durch Zusatz von Salzen mit alkalischer Basis.

Erhitzt man frisch gemolkene Milch in einem gut verschlossenen Gefäfse in siedendem Wasser, bis sie die Temperatur desselben angenommen hat, so erhält sie sich eine unbegränzte Zeit ohne alle Veränderung. Mit dem Oeffnen des Gefäfses, d. h. mit dem Zutritt der Luft, tritt hingegen

die beschriebene Veränderung ein. Dafs in der That die Bildung der Milchsäure aus dem Milchzucker die Ursache des Gerinnens der Milch ist, geht mit zweifelloser Gewifsheit daraus hervor, dafs thierische Materien, die im Zustand der Veränderung begriffen, den Milchzucker für sich in Milchsäure zu verwandeln vermögen, die Gerinnung der frischen Milch im hohen Grade beschleunigen. Dies geschieht namentlich schnell durch die Schleimhaut des Magens junger Kälber (Labmagen) oder vielmehr durch eine lösliche Materie, die durch Zersetzung desselben in Berührung mit Wasser gebildet wird.

Wird ein kleines Stück der frischen oder eingesalzenen Schleimhaut mit Wasser 10 Stunden oder länger in Berührung gelassen und diese Flüssigkeit sodann mit dem zweitausendfachen Volum frischer erwärmter Milch gemischt, so gerinnt sie nach einer bis zwei Stunden völlig ohne Gasentwickelung zu einer zitternden Gallerte. Von dieser Eigenschaft wird in der Käsebereitung Anwendung gemacht. Durch vorsichtige Bewegung der geronnenen Masse vereinigt sich das Gerinnsel zu dichten Flocken, *süfser Käse*, die keine saure Reaction besitzen und in einer weder sauren noch alkalischen Flüssigkeit schwimmen, *süfse Molken*. Die süfsen Molken, so rasch und so vollständig wie möglich von dem Coagulum befreit, geben beim Abdampfen und Kristallisiren den unverändert gebliebenen Milchzucker. Längere Zeit mit dem süfsen Käse in Berührung, geht der Milchzucker in Milchsäure über.

Das nach *Braconnot* dargestellte lösliche Casein wird durch die Schleimhaut des Kalbsmagens unter denselben Umständen nicht coagulirt.

Werden süfse oder saure Molken zum Sieden erhitzt, so entsteht eine neue, wiewohl schwache Gerinnung durch Abscheidung weifser Flocken, die nach ihren Eigenschaften dem Thieralbumin identisch sind. (Zieger.) Das Gewicht des frischen Käse zu dem des Ziegers verhält sich im trocknen Zustande wie 100 : 16 — 18. (*Scherer*.)

Wird die Milch nach der von selbst erfolgenden Gerinnung bei gewöhnlicher oder besser bei einer Temperatur von 24 — 30° *in einem verschlossenen Gefäfse* sich selbst überlassen, so stellt sich eine lebhafte Gasentwickelung ein, ein Theil des Milchzuckers verwandelt sich in Traubenzucker, der durch die Einwirkung des sich zersetzenden Käse in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Bei der Destillation erhält man einen an Ammoniak reichen nach Buttersäure riechenden Weingeist. Die gegohrne Milch, längere Zeit der Luft ausgesetzt, giebt einen schwachen Essig, der durch Zusatz von Branntwein und längeres Aussetzen an die Luft verstärkt werden kann. Zucker, den man in höheren Temperaturen mit Käse gähren läfst, liefert unter Wasserstoffgas und Kohlensäureentwickelung eine reichliche Menge Buttersäure. (*Pelouze.*)

In der Verwesung des Thiercaseins (in offenen Gefäfsen) wird nach diesen Beobachtungen der Milchzucker in Milchsäure verwandelt, in dem eigentlichen Fäulnifsprocefs hingegen erleidet er die nämlichen Veränderungen wie der Rohrzucker. In einer andern Zersetzungsweise, welche bis jetzt nicht näher untersucht ist, nimmt die Milch eine schleimige Beschaffenheit an und läfst sich in lange Fäden ziehen. (Langwerden der Milch.)

Die Milch enthält neben Thiercasein Milchzucker, Fett (Butter) und Salze. Die nicht wechselnden fixen Bestandtheile in der Milch der Kuh sind Kali und phosphorsaurer Kalk, die Frauenmilch ist reicher an Alkali und zwar an Natron.

*Berzelius* fand in der Kuhmilch Chlorkalium, phosphorsaures Alkali, phosphorsauren Kalk, freien Kalk, Bittererde, nebst Spuren von Eisenoxid. Da man in der Milch der Thiere und des Menschen viele Salze wieder findet, die sie durch den Mund zu sich genommen haben, wie kohlensaures Natron, Iodkalium, Kochsalz etc., so hat man bei Analysen der Milch auf den Inhalt der Nahrung an Salzen Rücksicht zu nehmen. (*Peligot.*)

Nach der Untersuchung von *Haidlen* enthielten 100 Th. Milch zweier Kühe

| | | I. | II. |
|---|---|---|---|
| Phosphorsauren | Kalk | 0,231 | 0,344 |
| „ | Bittererde | 0,042 | 0,064 |
| „ | Eisenoxyd | 0,007 | 0,097 |
| Chlorkalium . . . . . . | | 0,144 | 0,183 |
| Chlornatrium . . . . . . | | 0,024 | 0,034 |
| Natron . . . . . . . . . | | 0,042 | 0,045 |
| | | 0,490 | 0,677 |

Da ferner das Casein eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefel enthält, so ist es stets der Fall, dafs sich bei Einäscherung des nach der Verdampfung bleibenden Rückstandes eine gewisse Menge schwefelsaures Salz vorfindet, was z. B. (nach *Berzelius*) in der Kuhmilch fehlt.

Die bis jetzt angestellten Analysen der Milch geben über die Menge der in den Brüsten milchgebender Thiere abgesonderten festen Bestandtheile keinen Aufschlufs. Der Wassergehalt der Milch wechselt mit der Nahrung und dem Zustand der Bewegung und Anstrengung, denen sich das Thier hingeben mufs, um sich die Nahrung zu verschaffen. Bei Stallfütterung gibt eine Kuh eine gröfsere Quantität Milch, als auf freier Weide, sie ist aber der procentischen Zusammensetzung nach ärmer an festen Bestandtheilen und enthält mehr Wasser. Das relative Verhältnifs der Butter und des Milchzuckers zum Käse ist eben so wechselnd, bei starker Bewegung ändert sich mit dem Wassergehalt das relative Verhältnifs der Butter zum Käse. Einen ähnlichen Einflufs hat die Nahrung auf die Zusammensetzung der Milch, eine an Stickstoff reiche Nahrung giebt eine an Käse reiche Milch, Amylon erhöht den Butter- und Milchzuckergehalt.

*F. Simon* erhielt bei dem Abdampfen einer frischen Kuhmilch 85,9 p. c. Wasser und 14,1 p. c. Rückstand, der letztere bestand aus 7 Casein, 3,93 Butter, 2,87 Milchzucker und Salze. *Boussingault* erhielt von 100 Kuhmilch 3 bis 3,4 Casein, 3,5 bis 5,6 Butter, 4,2 bis 5,5 Milchzucker und 86,5 bis 88,8 Wasser. Für diese beiden Analysen hört jede Vergleichung auf.

Eine der besten Methoden zur Analyse der Milch ist von *Haidlen* (Annalen der Pharmazie T. XLV. p. 274) beschrieben worden. Man befeuchtet gebrannten Gyps mit Wasser, reibt die hartgewordene Masse zu feinem Pulver und trocknet alsdann so lange im Wasserbade, bis er nichts mehr am Gewicht verliert. Man wiegt alsdann eine gewisse Quantität davon ab und trägt dieselbe in etwa das fünffache Gewicht Milch ein, die man sodann bis zum Sieden erhitzt. Das Ganze wird alsdann zur Trockne im Wasserbade eingedampft und gewogen, wenn kein Gewichtsverlust mehr bemerkbar ist. Zieht man das Gewicht des zugesetzten Gypses von dem erhaltenen Gewicht ab, so hat man das Gewicht aller in der Milch enthaltenen fixen Bestandtheile zusammengenommen. Die trockne Masse wird nun, was leicht geschieht, aus der Porzellanschale herausgenommen, zu Pulver zerrieben, ein bestimmtes Gewicht davon in ein tarirtes Glaskölbchen gebracht und mit Aether so lange ausgezogen, als dieser noch Butter aufnimmt, das Glaskölbchen mit der Substanz im Wasserbade getrocknet, gibt bei einer neuen Wägung in dem Verlust die ausgezogene Butter, die man zum Ueberfluss durch das Gewicht des Rückstandes nach Verdampfung des Aethers controliren kann. Nach der Behandlung mit Aether wird der Rückstand in dem Glaskölbchen mit Weingeist von 0,85 erschöpft, der Gewichtsverlust gibt den Milchzucker und die im Weingeist löslichen Salze der Milch. Was mit dem Gyps verbunden bleibt, ist Casein und enthält die unlöslichen Salze der Milch, durch Abdampfen und Verbrennen des Rückstandes einer zweiten Quantität der nämlichen Milch, erhält man die Summe der Salze, die durch Wasser in lösliche und unlösliche getrennt und bestimmt werden. Nach diesem Verfahren gaben 100 Th. Milch einer

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kuh | 3 Butter, | 4,6 Milchzucker, | 5,1 Casein und unlösliche Salze, | | | | |
| Frauenmilch | 3,4 — | 4,3 — | 3,1 — von einer andern kranken Frau | | | | |
| — | 1,3 — | 3,2 — | 2,7 (*Haidlen.*) | | | | |

Zur Vergleichung der Zusammensetzung der Milch von verschiedenen Thieren geben wir im Folgenden einige Analysen von *Chevallier* und *Henry*, die nur in so fern einen gewissen Werth haben, als sie nach einer und derselben Methode angestellt sind. (Die Milch wurde im Kochen durch Essigsäure coagulirt, der abgeschiedene Käse von der Butter durch Aether geschieden, die Molken abgedampft und der trockne Rückstand gewogen; unter Salzen sind die feuerbeständigen Bestandtheile begriffen.)

| | *Kuh-milch* | *Esels-milch* | *Frauen-milch* | *Ziegen-milch* | *Schaf-milch* |
|---|---|---|---|---|---|
| Trockner Käse . . . | 4,48 | 1,82 | 1,52 | 4,02 | 4,50 |
| Butter . . . . . . . | 3,13 | 0,11 | 3,55 | 3,32 | 4,20 |
| Trockner Milchzucker | 4,77 | 6,08 | 6,50 | 5,28 | 5,00 |
| Salze . . . . . . . | 0,60 | 0,34 | 0,45 | 0,58 | 0,68 |
| Wasser . . . . . . . | 87,02 | 91,65 | 87,95 | 86,80 | 85,62 |

*Colostrum.* Mit diesem Namen bezeichnet man die in der ersten Zeit nach der Geburt abgeschiedene Flüssigkeit, welche durchaus ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung nach von der Milch verschieden ist; bei Kühen ist sie dunkelgelb, dickschleimig und enthält nur Spuren von Butter, nicht durch Labmagen coagulirbar. Beim Erwärmen gesteht sie gänzlich wie Serum zu einer festen dem coagulirten Serum ähnlichen Masse.

Zusammensetzung des Colostrums der

| | *Kuh* *Chevallier* u. *Henry* | *Kuh* *Boussingault* | *Eselin* | *Ziege* |
|---|---|---|---|---|
| Albumin (durch Hitze coagulirbar . . . . . . . | 15,07 | 15,1 | 11,60 | 24,50 |
| Casein . . . . . . . . | 2, | — | 0,80 | 3,00 |
| Butter . . . . . . . . | 2,60 | 2,6 | 0,56 | 5,20 |
| Milchzucker . . . . . | Spuren | 3,6 | 4,30 | 3,20 |
| Wasser . . . . . . . . . | 80,38 | 78,4 | 82,84 | 64,10 |
| Salze . . . . . . . . . | | 0,3 | | |

Von der Milch fleischfressender Thiere ist die *Hundemilch* von *Simon* untersucht worden. Zwei Analysen gaben

| | | |
|---|---|---|
| Käse . . . . . . | 17,40 | 14,60 |
| Butter . . . . . | 16,20 | 13,30 |
| extractartige Stoffe | 2,90 | 3,00 |
| Salze . . . . . . | 1,40 | 1,48 |
| Wasser . . . . . | 65,74 | 68,20 |

Bemerkenswerth in dieser Milch ist die Abwesenheit des Milchzuckers.

## *Fäulnifs des Thiercaseins.*

Die Veränderungen, welche das reine Thiercasein durch Fäulnifs erleidet, sind unbekannt. *Braconnot* überliefs reines schwefelsaures Casein mit Wasser bedeckt sich selbst und beobachtete, dafs es sich zertheilte und zum grofsen Theil in Wasser löslich wurde, ohne einen fauligen Geruch zu verbreiten, er erhielt eine gelbliche Flüssigkeit von salzigem Geschmack, welche schwefelsaures Ammoniak, Casein und Käsoxyd (aposepedine) enthielt.

Gewöhnlicher frischer unausgewaschener weifser Käse von abgerahmter Kuhmilch, die von selbst sauer geworden war, den man also nach dem, was man in dem Augenblick davon weifs, als ein Gemenge von milchsaurem Casein, Milchsäure, Milchzucker (Alkohol?), Butter und einer der Flüssigkeit entsprechenden Menge Salze der Milch anzusehen

hat, geht, mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Wasser vermischt, in stinkende Fäulnifs über. Nach einem Monat verändert sich die Masse und man erhält beim Filtriren eine wenig gefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit, welche Bleisalze nicht schwärzt und einen weifsen im Wasser unlöslichen Rückstand. Die Flüssigkeit gibt bei der Destillation ein äusserst stinkendes Oel und setzt beim Sieden ein dem Eiweifs ähnliches weifses Coagulum ab, der Rückstand in der Retorte zu einem Syrup abgedampft, verbreitet den Geruch nach Essigsäure und gesteht beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die, mit Weingeist verdünnt, eine beträchtliche Menge Käsoxid hinterläfst, während sich mehrere andere Substanzen lösen, unter denen phosphorsaures Natron-Ammoniak, so wie eine ölige in Wasser lösliche Säure (Buttersäure? Caprin- oder Capronsäure?) von scharfem, brennendem Geschmack, eine in Wasser und Alkohol lösliche stickstoffhaltige, und eine zweite in Alkohol unlösliche Substanz die bemerkenswerthesten sind. Der nach der Fäulnifs des weifsen Käse bleibende im Wasser unlösliche Rückstand bestand aus Margarinsäure, margarinsaurem Kalk, Oelsäure und einer braunen stickstoffhaltigen Materie. (*Braconnot.*)

Der im Handel vorkommende Käse ist ein Product einer allmäligen Veränderung der in der Milch vorhandenen im Wasser unlöslichen Stoffe; er besitzt eine sehr ungleiche Beschaffenheit. Man unterscheidet magern und fetten und Rahmkäs. Der erstere ist aus abgerahmter, der andere aus unabgerahmter Milch, der letztere aus Milch gewonnen, der eine gewisse Quantität Rahm zugesetzt wurde.

Die bei gleichem Alter mehr oder weniger feste Beschaffenheit des Käse hängt von der Menge der darin enthaltenen fetten Bestandtheile ab, der an diesen reichste Käse ist schmierig, der magere Käse ist weich, elastisch, mit einem gewissen Grade von Zähigkeit. Mit dem Alter vermindert sich die Festigkeit aller Arten Käse, sie werden weicher, manche schmierig.

Die schweizer, holländischen und englischen Käse werden aus unabgerahmter Kuhmilch, die besten französischen Käse, von Roquefort z. B., aus Schafmilch, gewonnen; die des Abends und den nächsten Morgen gesammelte Milch wird durch Lab zum Gerinnen gebracht. (In Chedder dient für 200 Litres Milch, die Flüssigkeit, die man durch ein Stück eingesalzenen Labmagen von etwa 8 Quadratzoll Oberfläche erhält, das man über Nacht in etwa einem Pfunde Wasser einweicht, in Glocester wird hierzu die gesättigte Kochsalzlösung angewendet, in dem man den ganzen Vorrath des Labmagens aufbewahrt.) Man vermischt die Labflüssigkeit mit der lauwarmen Milch, die damit nach einer oder zwei Stunden zu einer zitternden Gallerte gerinnt. Durch eine sehr vorsichtige Bewegung wird die Scheidung der Molken vom Käse befördert und ähnlich wie durch Schlagen und Bewegung des gerinnenden Blutes, das sich in der Ruhe in der Form einer Gallerte abscheidende Fibrin die Form von zusammenhängenden Fäden gewinnt, geschieht dies bei der unablässigen Zertheilung des gallertartigen Käse; das wie in Zellen oder einem Schwamm eingeschlossene Wasser trennt sich davon, der Käse gewinnt die Form von dichten elastischen Flocken, die noch härter und dichter werden, wenn sie (wie in Chedder) mit einem Theil der zum Sieden erhitzten Molken angebrüht werden. Für die Güte des Käse ist die vollständige Trennung der Molken von dem Käse eine Hauptbedingung, sobald sie eingetreten ist, wird der Käse herausgenommen und einem steigenden Druck in einer Schraubenpresse unterworfen; das Salzen des Käses hat die Entfernung der Molken, oder wenn man will, die Entfernung des Wassers zum Zwecke, der frische Käse nimmt kein Salz auf, er verhält sich gegen Salz oder Salzwasser wie andere thierische Materien oder wie Seife, der im wasserhaltigen Zustande in Berührung mit Kochsalz das Wasser entzogen wird. Vor dem Pressen wird in den Käsedistricten bei Chedder der frische Käse mit einem Theil der zum Sieden erhitzten Molken nochmals aufs sorgfältigste zertheilt, durch ein Sieb von der Flüssigkeit getrennt, mit dem dreifsigsten oder

vierzigsten Theil Kochsalz vermischt und mehrere Tage einem steigenden Drucke unterworfen. In Glocester wird der frische Käse ohne Zusatz von Salz sogleich nach seiner Darstellung in hölzerne Formen geprefst und so bald er eine zusammenhängende Beschaffenheit erhalten hat, 14 Tage und länger von aufsen mit Kochsalz eingerieben, während welcher Zeit man ihn einem steigenden Drucke unterwirft. Nach dieser Zeit wird der Käse bei gewöhnlicher Temperatur an einem vor dem Luftwechsel geschützten, wiewohl nicht feuchten Ort ein Jahr lang und länger sich selbst überlassen, wo er dann allmälig den Geschmack und die Beschaffenheit des Tafelkäses annimmt. Die englischen Käse haben einen schwachen, durchaus nicht stinkenden Geruch, sie sind nicht blasig oder porös und verdanken ihren Geschmack vorzüglich den in der Butter enthaltenen flüchtigen Säuren. Ist die Trennung der Molken von dem Käse unvollständig, so bleibt eine bemerkliche Menge Milchzucker in dem frischen Käse zurück, der, indem er in Gährung übergeht, Kohlensäure entwickelt, wodurch der Käse eine blasige Beschaffenheit erhält. Ueberträgt sich diese Gährung dem Thiercasein, so erleidet dies eine von der in den englischen Käsen verschiedene Veränderung, er nimmt einen stärkeren Geschmack und einen stinkenden Geruch an. Wird dem Käse mehr Salz zugesetzt, als die Scheidung von dem Wasser (von den Molken) nöthig macht, so wird die Zersetzung der Butter aufgehalten und theilweise unterdrückt. Dieser Art von Käsen (wie die holländischen) geht der eigenthümliche aromatische Geschmack, der die englischen Käsesorten charakterisirt, ab.

Die Qualität des Käses oder der Unterschied der verschiedenen Käsesorten hängt von der Methode der Bereitung und Darstellung und den atmosphärischen Bedingungen während der ganzen Dauer der Behandlung vorzüglich ab*). Die Milch der Kuh ist im Frühling, Sommer und Herbst ungleich in ihrer Zusammensetzung, was in den daraus bereiteten Käsen keine in die Augen fallende Verschiedenheit hervorbringt, der Unterschied ist wenigstens nicht gröfser, als wie der von zwei Käsen, die in derselben Gegend und Jahreszeit und in zwei verschiedenen Häusern gewonnen wurden. Es ist zweifellos, dafs die von den Thieren genossenen namentlich aromatischen Pflanzen einen gewissen Einflufs auf den Geschmack des Käses ausüben, (der Geschmack des Allium canadense und Allium ursinum geht in die Milch und den daraus bereiteten Käse über) allein dieser Einflufs ist sehr untergeordnet. Strenge genommen kann die nämliche Fläche in ungleichen Zeiten keine Käse liefern, welche vollkommen identisch sind, eben weil die Entwickelung und Blüthe der Pflanzen, von denen die Milch stammt, einer ungleichen Jahreszeit angehört, allein wie bemerkt, dieser Einflufs ertheilt den Käsen keine characteristischen Verschiedenheiten.

## *Thierschleim.*

Die Oberfläche der meisten Kanäle und Behälter von Flüssigkeiten im thierischen Körper sondert eine eigenthümliche Materie von schleim- oder gallertartiger Beschaffenheit ab, die man mit dem allgemeinen Namen *Thierschleim* bezeichnet. In trocknem Zustande ist er weifs, fest, hart und

---

*) Die Qualität des Roquefort-Käses hängt ausschliefslich von den Räumen ab, in denen die geprefsten Käse während der Zeit des Reifens aufbewahrt werden; es sind diefs mit Gebirgsgrotten oder Spalten in Verbindung stehende Keller, die durch Luftströme, welche aus den Spalten des Gebirgs kommen, sehr kühl (5 bis 6°) erhalten werden. Diese Keller haben je nach der niedrigen Temperatur einen sehr ungleichen Werth. *Girou* (Ann. de chim. et de phys. T. XLV. S. 371) führt an, dafs ein Keller, dessen Construction nicht über 12000 Fcs. gekostet hatte, zu 215000 Fcs. verkauft wurde.

pulverisirbar; er schmilzt in der Wärme und zerlegt sich unter einer reichlichen Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak; er quillt im Wasser, ohne sich darin bemerklich zu lösen, zu einer weichen, schlüpfrigen, halbflüssigen Masse auf; er geht in diesem Zustande leicht in stinkende Fäulnifs über. Nicht alle Materien, die zu dem Thierschleim gerechnet werden, besitzen einen gleichen chemischen Charakter. Der Nasenschleim löst sich mit grofser Leichtigkeit in Säuren. Der Schleim der Gallenblase scheidet sich beim Vermischen der frischen Galle mit Weingeist in Gestalt einer Gallerte ab. Durch Auswaschen mit schwachem Weingeist, zuletzt mit Aether, bleibt er rein zurück. In feuchtem Zustande ist der Gallenblasenschleim von grünlicher Farbe, in trocknem Zustande dunkelgefärbt (*Kemp*); er quillt im Wasser wieder gallertartig auf, eine Eigenschaft, die er durch Behandlung mit Alkohol verliert, er ist in Säuren unlöslich, löst sich in Alkalien und wird daraus bei der Neutralisation wieder gefällt.

Der durch Aether und Alkohol gereinigte Gallenschleim ist von *Kemp* mit grofser Sorgfalt analysirt worden, (siehe Seite 1351); er enthält Schwefel (*Kemp*). Bei einer Temperatur von 210° löst sich der Gallenschleim in Wasser auf.

Eins der besten Reagentien auf Schleim (bei Abwesenheit von Albumin ist die Picrinsalpetersäure, die ihn als hellgelben Niederschlag fällt. (*Kemp.*)

Kocht man Gallenschleim lange mit Wasser, dampft die Lösung zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so bleibt ein Körper, der im Wasser aufquillt, zuletzt sich nahe vollständig löst. Die Auflösung wird durch Chlor und Säuren, so wie durch Kalkwasser und viele Metallsalze gefällt. (*L. Gmelin.*)

## *Hornsubstanz.*

Unter die schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile der Thiergebilde gehören: Die Oberhaut der Thiere, die Haare, Wolle, Borsten, Federn, Nägel, Klauen, Hufe und Hörner, das Schildpatt, sowie höchst wahrscheinlich die Substanz der Badeschwämme.

Alle diese Materien besitzen die gemeinschaftliche Eigenschaft, unter Ammoniakentwickelung mit kaustischer Kalilauge in der Wärme eine Auflösung zu liefern, welche mit Essigsäure neutralisirt einen weifsen gallertartigen Niederschlag giebt, wobei sich eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff entwickelt. (Siehe Protein).

Bei der trocknen Destillation liefern sie neben festem, kohlensauren Ammoniak eine gewisse Menge Schwefelammonium.

Sie geben an siedendes Wasser und Alkohol nur höchst geringe Mengen löslicher Materien, an Aether etwas Fett ab, sind in Mineral- und Pflanzensäuren bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, von Salpetersäure werden sie unter starker Entwickelung von salpetriger Säure aufgelöst.

Die Substanz der Haare, die nach dem Auskochen derselben mit Wasser, Alkohol und Aether zurückbleibt, löst sich in verdünnten Mineralsäuren in der Wärme (*Vauquelin*), in Salpetersäure unter Zersetzung, in Chlorgas verlieren sie ihre Farbe, werden weich, gelb und terpentinartig, sie geben nach dem Einäschern $1\frac{1}{2}$ p. c. Asche, welche Eisen, Mangan, Kalksalze und Schwefel- und Phosphorsäure nebst Spuren von Kieselerde enthält. Mit Blei und Silberoxid oder ihren Salzen schwärzen sich die hellgefärbten Haare, indem sich an ihrer Oberfläche eine dünne Lage von Schwefelblei oder Silber bildet. Bedeckt man die behaarte Haut einige Minuten lang mit einem Brei von Kalkhydrat, das man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, so werden die Haare weich, breiartig und lassen sich mit einem gewöhnlichen Messer hinwegnehmen. Die Epidermis wird in ähnlicher Weise, wiewohl schwächer verändert, nach dem Trocknen nimmt sie eine harte, schwielige, firnifsartige Beschaffenheit an. Mit Wasser einer hohen Tfmperatur ausgesetzt, lösen sich die Haare beinahe gänzlich zu einer Flüssigkeit auf, die beim Concentriren und Erkalten

nicht gelatinirt, sie enthält Schwefelwasserstoff und wird durch concentrirte Säuren (nicht von den verdünnten) von Chlor und Bleiessig gefällt.

Das *Horn* enthält eine beträchtliche Menge Schwefel. Weifses oder gelbes Horn mit einem Brei von Kalkhydrat und Mennige bedeckt, wird schwarz oder braun von gebildetem Schwefelblei. Aus seiner alkalischen Auflösung erhält man bei der Neutralisation mit Essigsäure einen gelatinösen Niederschlag, der die Zusammensetzung des Proteins besitzt, bei weitem der gröfste Theil der Hornsubstanz bleibt aber im löslichen Zustande in der Flüssigkeit zurück. Aus einer stark concentrirten Auflösung von Horn in Kali wird durch Kalkhydrat und Kochsalz eine braune seifenartige Verbindung (von Hornkali) abgeschieden.

Die Wolle verliert beim Waschen $\frac{1}{5}$ bis 0,45 ihres Gewichtes. Was das Wasser hinwegnimmt, ist eine wahre Seife, gebildet durch Kali in Verbindung mit einer oder mehreren nicht näher untersuchten fetten Säuren. Die entfettete Wolle löst sich in Schwefelsäure, der man $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat, zu einem gleichartigen Schleim. Beim langen Kochen mit verdünnter Säure entsteht unter andern Producten eine gewisse Menge *Leucin*.

Die *Badeschwämme* hinterlassen nach dem Einäschern durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ p. c. Asche, welche Kieselerde, schwefel-, phosphor- und kohlensauren Kalk, so wie etwas Iodkalium enthält. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure verlieren die Schwämme ihre elastische Beschaffenheit, sie gehen damit keine in Wasser lösliche Verbindung ein. Salpetersäure löst einen Theil davon unter Zersetzung, was ungelöst zurückbleibt, stellt eine schlüpfrige weiche, im Wasser unlösliche Substanz dar, welche von Ammoniak vollständig mit gelber, von Kali mit rother Farbe aufgenommen wird. In Salzsäure gekocht lösen sich die Schwämme vollständig mit brauner Farbe. In Ammoniak erleiden die Schwämme keine Veränderung, in Kalilauge hingegen sind sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Barytwasser beim Kochen vollständig löslich. Die alkalische Lösung giebt, vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt, einen gelatinösen Niederschlag, der bei Ueberschufs verschwindet, hierbei bemerkt man eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff. (*Posselt.*) Die mit Aether, Alkohol verdünnter Salzsäure ausgewaschenen Schwämme lieferten bei 100° getrocknet in der Elementaranalyse folgende Verhältnisse:

| | *Posselt* | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,11 | 48,75 | 48,74 |
| Wasserstoff | 6,25 | 6,35 | 6,26 |
| Stickstoff | 15,90 | 16,40 | 16,40 |
| Sauerstoff etc. | 25,15 | 24,91 | 25,00 |
| Asche | 3,59 | 3,59 | 3,59 |

Wird die braune Auflösung der Schwämme in Barytwasser mit Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt befreit und mit essigsaurem Bleioxid vermischt, so zeigt sich eine geringe Trübung, die Flüssigkeit davon abfiltrirt, giebt, nachdem durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure alles Blei und Baryt abgeschieden worden, beim Abdampfen einen braunen Syrup, der, mit Alkohol behandelt, sich in einen darin löslichen Stoff und in einen andern trennt, welcher nicht davon aufgenommen wird. Der erstere wird durch Gallustinktur, nicht durch Bleiessig oder Blutlaugensalz gefällt. Bei Digestion mit Bleioxid löst sich davon eine beträchtliche Menge auf.

| | Das in Alkohol unlösliche Produkt: *Posselt* | | das lösliche: |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 46,48 | 46,33 | 46,66 |
| Wasserstoff | 6,40 | 6,17 | 6,27 |
| Stickstoff | 14,81 | 14,81 | 5,81 |
| Sauerstoff | 32,31 | 32,69 | 41,19 |

Behandelt man *rohe Seide* nach einander mit kochendem Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure, so verliert sie nahe die Hälfte an ihrem Gewichte und es bleibt eine Seidenfaser. Sie ist in diesem Zustande wenig glänzend, weich, sehr weifs, sie schmilzt und verkohlt sich unter Horngeruch, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure, in Phosphorsäure bei gelindem Erwärmen mit hellbrauner Farbe, das Aufgelöste wird nicht durch Wasser, aber durch Gallustinktur bei Neutralisation mit einem Alkali gefällt; bei Ueberschufs von Alkali löst sich der gebildete Niederschlag wieder auf. In Kalilauge ist die Seidenfaser beim Kochen löslich und sie wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Die rohe Seide enthält Albumin und Seidenleim, Fett und Farbstoff, der durch die erwähnten Lösungsmittel getrennt werden kann. Sie hinterläfst beim Einäschern die gewöhnlichen Bestandtheile der Aschen von Thiersubstanzen.

*Chitin* hat man die äufsere harte Bedeckung der Käfer genannt, ihr wahrer chemischer Character ist nicht bekannt. Nach *Odier* wird alle stickstoffhaltige Substanz durch kaustisches Kali daraus aufgelöst und es bleibt eine verkohlbare stickstofffreie Schale zurück. Nach *Hatchett* löst Salzsäure Knochenerde daraus auf und es bleibt 0,26 eines knorpelartigen Körpers zurück.

Die Hummerschalen bestehen aus 44,76 Thiersubstanz, 49,26 kohlensaurem Kalk, 3,22 phosphorsaurem Kalk, 1,26 phosphorsaurer Bittererde, 1,50 Salze mit Natron zur Basis. Die Hummerscheeren enthalten 62,8 kohlensauren Kalk, 28,6 Thiersubstanz, 6,0 phosphorsauren Kalk, 1,0 phosphorsaure Bittererde und 1,6 Salze. (*Chevreul.*)

## *Zusammensetzung der schwefel- und stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe.*

(Die Analysen von *Mulder*, *Scherer*, *Jones*, *Varrentrapp* und *Will* sind nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs 76,43 und 75,8 berechnet, die fixen Bestandtheile sind als Asche abgezogen.

Die Analysen von *Dumas* sind nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75 berechnet. Aus ihrer Abhandlung in den Comptes rendus de l'academie läfst sich nicht entnehmen, ob die fixen Bestandtheile in Abzug gebracht sind oder nicht.)

### *Pflanzencasein.*

| | *Scherer*)* | *Jones**)* | *Will u. Varrentrapp* | *Rochleder***)* aus Bohnen | | aus Erbsen | *Dumas* aus Mehl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 54,14 | 55,05 | 51,41 | 52,99 | 51,15 | 54,49 | 53,46 |
| H | 7,16 | 7,59 | 7,83 | 6,99 | 6,49 | 7,40 | 7,13 |
| N | 15,67 | 15,89 | 14,48 | 14,81 | 14,01 | 14,78 | 16,04 |
| O u. S | 22,03 | 21,47 | 26,28 | 25,21 | 28,35 | 23,33 | 23,37 |

### *Pflanzenalbumin*

| | *a. Roggen* Jones | *a. Weizen* Jones | Adriani | *a. Pflanzenleim* Varrentrapp u. Will | *a. Mandeln* Jones | *a. Mehl* Dumas |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 54,74 | 55,01 | 54,78 | 54,85 | 57,03 | 53,74 |
| H | 7,77 | 7,23 | 7,34 | 6,96 | 7,53 | 7,11 |
| N | 15,85 | 15,92 | 16,01 | 15,88 | 13,45 | 15,66 |
| O, S | 21,64 | 21,8 | 21,87 | 22,39 | 21,96 | 23,50 |

---

*) *Scherer* in den Ann. de Pharm. B. XL. p. 1. 1841.

**) *Jones* „ „ „ „ „ Bd. XL. p. 65. 1841.

***) Der Kohlenstoff und Stickstoff des Pflanzencaseins aus Bohnen, Linsen und Erbsen verhalten sich in *Varrentrapp* und *Will* und Dr. *Rochleder's* Ana-

### *Pflanzenfibrin*

| | *Scherer* *) | *Jones* **) | *a. Mehl* *Dumas* | *In Alkohol löslicher Bestandtheil des Roggenmehls.* *Heldt* |
|---|---|---|---|---|
| C | 54,095 | 53,83 | 53,23 | 56,27 |
| H | 7,308 | 7,02 | 7,01 | 7,97 |
| N | 15,659 | 15,58 | 16,41 | 15,83 |
| O etc. | 22,938 | 23,56 | 23,35 | 19,93 |

### *Pflanzenleim.*

| | *Jones* | *Boussingault* |
|---|---|---|
| C | 55,22 | 53,25 |
| H | 7,42 | 7,00 |
| N | 15,98 | 16,40 |
| O u. S | 21,38 | 23,35 |

### *Legumin* ***)

| | *aus süfsen Mandeln* | *aus Pflaumenkernen* | *aus Aprikosenkernen* | *aus weifs. Senf* |
|---|---|---|---|---|
| C | 50,94 | 50,93 | 50,72 | 50,83 |
| H | 6,72 | 6,73 | 6,65 | 6,72 |
| N | 18,93 | 18,64 | 18,78 | 18,58 |
| O | 23,41 | 23,70 | 23,85 | 23,87 |

Mit dem Namen *Legumin* bezeichnen *Dumas* und *Cahours* den stickstoffhaltigen Bestandtheil der Kerne der Steinfrüchte; er unterscheidet sich von dem Pflanzencasein durch seine Gerinnbarkeit in der Wärme und durch seine Löslichkeit in Essigsäure; *Dumas* und *Cahours* hielten diese Substanz für identisch mit dem Pflanzencasein und geben auch an, darin 18 p. c. Stickstoff gefunden zu haben, allein es ist neuerdings von *Rochleder* nachgewiesen worden, dafs die Analysen der französischen Chemiker mit einem Fehler in dem Stickstoffgehalt behaftet sind und dass die S. 1348 angeführten Analysen von *Scherer*, *Jones*, *Will* und *Varrentrapp* in Beziehung auf das relative Verhältnifs von Stickstoff und Kohlenstoff (C : N = 8 : 1) richtig sind.

## *Zusammensetzung der schwefel- und stickstoffhaltigen Thierstoffe.*

### *Thieralbumin* ****).

| | *aus Eigelb* *Jones* | *Vitellin* *Dumas* | *a. Eiweifs* *Scherer* | *a. Blutserum* *Scherer* | *a. Gehirnalbumin* *Jones* | *a. Hydrocele* *Scherer* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 53,59 | 51,60 | 55,000 | 54,803 | 55,50 | 54,921 |
| H | 7,60 | 7,22 | 7,073 | 7,021 | 7,19 | 7,077 |
| N | 13,47 | 15,02 | 15,920 | 15,677 | 16,31 | 15,465 |
| O, S, P | 25,34 | 26,16 | 22,007 | 22,499 | 21,00 | 22,537 |

lysen = 8 : 1, das nämliche Verhältniss wie im Albumin und Fibrin (siehe Annalen der Pharm. XLVI. p. 162)

*) *Scherer*, *Jones* und *Dumas* a. a. O. — *Heldt*, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV. 1843.

**) *Dumas* und *Cahours* Comptes rendus T. XV. S. 976. 1842.

***) *Rob. Thomson's* und *Richardson's* Analyse des stickstoffhaltigen Bestandtheils der süssen Mandeln (siehe Seite 684) stimmt mit der Analyse des nämlichen Körpers von *Dumas* so vollkommen überein, dafs man an ihrer Identität nicht zweifeln kann. Der einzige Unterschied liegt darin, dass *Th.* und *R.* den analysirten Körper nicht bei 140°, sondern bei 100° getrocknet hatten.

****) *Scherer*, *Jones* und *Dumas* a. a. O. *Mulder*, Ann. der Pharm Bd. 28. S. 73. 1838.

| | *aus Congestions-abscefs* | *aus Eiter* | *aus hydropischer Flüssigkeit* | |
|---|---|---|---|---|
| | | *Scherer* | | *Mulder* |
| C | 54,757 | 54,382 | 54,302 | 54,84 |
| H | 7,171 | 6,985 | 7,176 | 7,09 |
| N | 15,848 | 15,749 | 15,717 | 15,83 |
| O | | | | 21,23 |
| S | 22,224 | 22,884 | 22,805 | 0,68 |
| P | | | | 0,33 |

*Dumas* und *Cahours*

| | *Serum des Schafs* | *Serum des Ochsen* | *Serum des Kalbs* | *Serum des Menschen* | *aus Eiweifs* |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 53,54 | 53,40 | 53,49 | 53,32 | 53,37 |
| H | 7,08 | 7,20 | 7,27 | 7,29 | 7,10 |
| N | 15,82 | 15,70 | 15,72 | 15,70 | 15,77 |
| O etc. | 23,56 | 23,70 | 23,59 | 23,69 | 23,76 |

## *Thierfibrin.*

| | *Scherer* | *Mulder* |
|---|---|---|
| C | 45,443 | 54,56 |
| H | 6,997 | 6,90 |
| N | 15,824 | 15,72 |
| O | | 22,13 |
| S | 22,726 | 0,33 |
| P | | 0,36 |

*Dumas* und *Cahours*

| | *aus Schaf-blut* | *aus Kalbs-blut* | *aus Ochsen-blut* | *aus Pferds-blut* | *aus Hunde-blut* | *von einem 2½ Monat mit Fleisch genährten Hund* | *v. einem 2½ Monat mit Brod genährten Hund* | *aus Menschenblut* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 52,8 | 52,5 | 52,7 | 52,67 | 52,74 | 52,77 | 52,57 | 52,78 |
| H | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,00 | 6,92 | 6,95 | 7,07 | 6,96 |
| N | 16,5 | 16,5 | 16,6 | 16,63 | 16,72 | 16,51 | 16,55 | 16,78 |
| O etc. | 23,7 | 24,0 | 23,7 | 23,70 | 23,62 | 23,77 | 23,81 | 23,48 |

## *Thiercasein* *).

| | *aus Milch Scherer* | *aus Zieger Scherer* | *Mulder* | *Rochleder* **) | *Rochleder* ***) | *Rochleder* ****) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 54,668 | 54,507 | 54,96 | 54,27 | 54,19 | 53,93 |
| H | 7,302 | 6,913 | 7,15 | 7,11 | 7,17 | 7,07 |
| N | 15,683 | 15,670 | 15,80 | | | |
| O | 22,347 | 22,910 | 21,73 | | | |
| S | | | 0,36 | | | |

*) *Scherer*, *Mulder*, *Dumas* a. a. O. *Kemp*, Ann. d. Pharm. Bd. XLIII. p. 115 1842.

**) Durch Schwefelsäure gefällt.

***) Aus einer schwefelsauren Auflösung von Casein durch kohlensaures Natron gefällt.

****) Durch Essigsäure gefällt.

| | Dumas und Cahours | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *aus Kuhmilch* | *aus Ziegenmilch* | *aus Eselsmilch* | *aus Schafmilch* | *aus Frauenmilch* | *aus Blut* |
| C | 53,50 | 53,60 | 53,66 | 53,52 | 53,47 | 53,75 |
| H | 7,05 | 7,11 | 7,14 | 7,07 | 7,13 | 7,09 |
| N | 15,77 | 15,78 | 16,00 | 15,80 | 15,83 | 15,87 |
| O etc. | 23,68 | 23,51 | 23,20 | 23,61 | 23,57 | 23,29 |

## *Thierschleim aus der Galle.*

| | *Kemp.* |
|---|---|
| C | 52,42 |
| H | 7,81 |
| N | 14,54 |
| S u. O. | 25,23 |

## *Horngebilde.*

| | Scherer | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Oberhaut der Fufssohle* | *Haare v. Laer*)* | *Barthaare* | *Kopfhaare* | *blonde* | *braune* | *schwarze* | *Büffelhorn* |
| C | 50,894 | 50,65 | 51,529 | 50,652 | 49,345 | 50,622 | 49,935 | 51,578 |
| H | 6,781 | 6,36 | 6,687 | 6,769 | 6,576 | 6,613 | 6,631 | 6,712 |
| N | 17,225 | 17,14 | 17,936 | 17,936 | 17,936 | 17,936 | 17,936 | 17,284 |
| O, S | 25,100 | 25,85 | 23,848 | 24,643 | 26,143 | 24,829 | 25,498 | 24,426 |

| | *Nägel* | *Wolle* | *berechnet* $C_{48}H_{78}N_{14}O_{17}$ |
|---|---|---|---|
| C | 51,089 | 50,653 | 51,718 |
| H | 6,824 | 7,029 | 6,860 |
| N | 16,901 | 17,710 | 17,469 |
| O, S | 25,186 | 24,608 | 23,953 |

## *Federn.*

| | *Scherer* | | *berechnet* |
|---|---|---|---|
| | *Fahne* | *Spule* | $C_{48}H_{78}N_{14}O_{16}$ |
| C | 50,434 | 52,427 | 52,457 |
| H | 7,110 | 7,213 | 6,958 |
| N | 17,682 | 17,893 | 17,719 |
| O | 24,774 | 22,467 | 22,866 |

## *Mittlere Arterienhaut.*

| | *Scherer gefunden* | *berechnet* $C_{48}H_{76}N_{12}O_{10}$ |
|---|---|---|
| C | 53,572 | 53,91 |
| U | 7,026 | 6,96 |
| N | 15,360 | 15,60 |
| O | 24,042 | 23,53 |

*) Die Haare enthalten nach *v. Laer* im Mittel mehrerer Versuche 5 pCt. Schwefel.

## *Zersetzungsprodukte der schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere durch Alkalien.*

Pflanzenfibrin, Albumin oder Casein oder die denselben correspondirenden Bestandtheile der Thiere, so wie das Horn nach *Scherer* lösen sich leicht in Kalilauge und werden, damit zum Sieden erhitzt, zerlegt. Je nach der Dauer des Siedens erhält man verschiedene Produkte. Wird eine Portion der alkalischen Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit einer Säure versetzt und das Erhitzen unterbrochen, wenn sich beim Zusatz der Säure Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so entsteht bei vorsichtiger Neutralisation mit Essigsäure ein gelatinöser Niederschlag, den man durch Waschen mit Wasser von allen alkalischen Salzen befreit.

Dieses Zersetzungsprodukt hat von *Mulder*, der es entdeckte, den Namen *Protein* erhalten (von πρωτευω ich nehme den ersten Platz ein), es bildet im feuchten Zustande helldurchscheinende grauliche Flocken, die beim Trocknen gelblich, hart und spröde werden; es ist geschmack- und geruchlos, zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an, was es bei 100° wieder verliert. Es schmilzt in der Hitze, liefert ammoniakalische Produkte und hinterläfst eine poröse Kohle, welche schwierig und ohne Rückstand verbrennt; in Wasser sinkt es zu Boden, schwillt auf und nimmt das frühere gallertartige Ansehen wieder an, es ist weder in Wasser, noch in Alkohol, Aether oder flüchtigen Oelen löslich. Durch anhaltendes Sieden mit Wasser wird ein Theil davon gelöst, dessen Eigenschaften hierdurch eine Veränderung erleiden. Essigsäure und Phosphorsäure lösen das Protein bei jedem Concentrationsgrade auf, in den andern Mineralsäuren ist es, wenn sie verdünnt sind, ebenfalls mit Leichtigkeit löslich, Zusatz von concentrirten Säuren fällt aus dieser Lösung eine darin unlösliche Verbindung des Proteins mit der Säure. Aus den sauren Lösungen wird das Protein durch Blutlaugensalz, Eisencyanidkalium, Gerbsäure, so wie durch Neutralisation mit einem Alkali gefällt.

Von concentrirter Salzsäure wird es mit indigblauer Farbe aufgenommen, beim Kochen wird diese Auflösung schwarz. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Gallerte, die in Wasser sich zusammenzieht und nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol, Lakmus nicht röthet in Alkalien löslich ist nnd 8,34 p. c. Schwefelsäure enthält. *Mulder* nennt diesen Körper *Proteinschwefelsäure.*

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird das Protein purpurfarbig.

Mit Alkalien und alkalischen Erden vereinigt sich das Protein zu Verbindungen, die sich im Wasser leicht lösen und durch Alkohol daraus gefällt werden. Die mit Essigsäure neutralisirte alkalische Auflösung des Proteins giebt mit essig- und salpetersaurem Bleioxid Niederschläge, welche 12,45 — 12,68 Bleioxid enthält; mit basischessigsaurem Bleioxid erhielt *Mulder* eine Verbindung, welche 30,63 Bleioxid und mit salpetersaurem Silberoxid eine andere, die 12,63 Silberoxid enthielt.

Nach *Mulder's* und *Scherer's* Analysen besteht das Protein in 100 Theilen (Kohlenstoff 76,437) aus:

| | *aus Pflanzenfibrin Mulder* | *aus Fibrin Mulder* | *aus Fibrin Scherer* | *aus Albumin Mulder* | *aus Albumin Scherer* | *aus Kristalllinse Scherer* | *a. Horn Scherer* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 54,99 | 55,44 | 54,848 | 55,30 | 55,160 | 55,300 | 55,408 |
| Wasserstoff | 6,87 | 5,95 | 6,959 | 6,94 | 7,055 | 6,940 | 7,238 |
| Stickstoff | 15,66 | 16,65 | 15,847 | 16,02 | 15,966 | 16,216 | 15,593 |
| Sauerstoff | 22,48 | 21,36 | 22,346 | 21,34 | 21,819 | 21,544 | 21,761 |

*Mulder* berechnet hierauf die Formel $C_{40}\ H_{72}\ N_{10}\ O_{12}$, *Scherer* die Formel $C_{48}\ H_{72}\ N_{12}\ O_{14}$.

| Mulder's Formel berechnet | | Scherer's Formel berechnet | |
|---|---|---|---|
| $C_{40}$ | 55,29 | $C_{48}$ | 55,742 |
| $H_{62}$ | 7,00 | $H_{72}$ | 6,827 |
| $N_{10}$ | 16,01 | $N_{12}$ | 16,143 |
| $O_{12}$ | 21,70 | $O_{14}$ | 21,288 |

Wird Protein oder die Thiersubstanzen, woraus man es erhält, in starker Kalilauge im Sieden erhalten, so lange sich Ammoniak entwickelt, die Flüssigkeit sodann mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand durch Auskochen mit Alkohol erschöpft, so lösen sich davon drei Zersetzungsprodukte auf, von welchen das eine, das *Erythroprotid* beim Erkalten des Alkohols in öligen Tropfen, ein zweites *Leucin* beim Verdunsten an der Luft sich abscheidet, während in der Mutterlauge ein dritter Körper *Protid* nebst ameisensaurem Kali bleibt. (*Mulder*).

| | Proteinbioxid | | | Proteintritoxid | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Scherer | v. Laer | berechnet $C_{40}H_{62}N_{10}O_{14}$ | Mulder | berechnet $C_{40}H_{64}N_{10}O_{16}$ |
| C | 53,52 | 53,44 | 53,36 | 51,47 | 51,45 |
| H | 7,17 | 7,04 | 6,75 | 6,60 | 6,72 |
| N | 14,80 | 14,51 | 15,45 | 15,37 | 14,90 |
| O | 24,51 | 25,01 | 24,44 | 26,95 | 26,93 |

*Proteinbioxid.* Dieser Körper bleibt bei anhaltendem Kochen des Fibrins mit Wasser ungelöst zurück und ist ein Hauptbestandtheil der Speckhaut des Bluts von entzündlichen Krankheiten. (*Mulder.*) Wenn man das Protein durch eine Säure aus einer Auflösung von Haaren in verdünnter Kalilauge ausgefällt hat, so entsteht durch neuen Säurezusatz ein von dem Protein in seiner Zusammensetzung verschiedener Niederschlag, dessen eigenthümliche Natur von *v. Laer* erkannt wurde. Es ist das Proteinbioxid, welches, an der Luft getrocknet, eine schwarze glänzende Masse, als Pulver von bernsteingelber Farbe ist, unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in verdünnten Säuren, die Auflösung wird durch mehrere Salze gefällt. (*v. Laer.*)

*Proteintritoxid, Oxyprotein.* Wird beim Kochen des Fibrins und Albumins in Wasser gelöst erhalten. (*Mulder.*) Es entsteht ebenfalls, wenn man proteinchlorige Säure in Ammoniak löst, unter Entwickelung von Stickgas. Aus der verdampften und in heifsem Wasser wieder gelösten Masse schlägt Alkohol das Oxyprotein nieder. Die Flüssigkeit enthält Salmiak. Es ist eine zerreibliche, bernsteingelbe Masse, löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und ganz unlöslich in Aether. Löslich in Alkalien, Schwefel- und Salzsäure; von Salpetersäure wird es in Xanthoproteinsäure verwandelt. Die wässerige Auflösung wird durch Schwefelsäure, durch Galläpfelaufgufs und durch mehrere Metalloxidsalze gefällt, von welchen Niederschlägen *Mulder* das Kupferoxidsalz, *Schröder* das *Blei-* und *Silbersalz* untersuchte. (*Mulder.*)

## *Proteinchlorige Säure.*

Eine Auflösung von Eiweifs in Wasser, von Casein oder Fibrin in Ammoniak, gibt, mit Chlorgas übersättigt, einen Niederschlag in weifsen Flocken, welcher, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, ein strohgelbes, zartanzufühlendes Pulver, *proteinchlorige Säure*, darstellt, und in Alkohol und Aether unlöslich, fast unlöslich in Wasser ist. In concentrirter Schwefelsäure ist diese Substanz ohne Schwärzung löslich, wird durch Salpetersäure in Xanthoproteinsäure verwandelt, sie ist in Salzsäure ohne Färbung löslich. Bei Behandlung mit Alkalien wird das Chlor entzogen, bei Anwendung von Ammoniak unter Entwickelung von Stickgas, die Substanz wird hierdurch in Oxyprotein, Proteintritoxid verwandelt. (*Mulder.*)

Die Zusammensetzung der proteinchlorigen Säure ist folgende:

| | aus Albumin | aus Fibrin | aus Casein | berechnet $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}Cl_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 48,54 | 48,74 | 49,17 | 48,76 |
| Wasserstoff . . . . | 6,15 | 6,06 | 6,39 | 6,16 |
| Stickstoff . . . . . | 14,08 | „ | „ | 14,11 |
| Sauerstoff . . . . | 19,53 | „ | „ | 19,13 |
| Chlorige Säure $Cl_2O_5$ | 11,70 | 11,56 | 12,27 | 11,84 |

Die proteinchlorige Säure bildet mit Baryt eine salzartige Verbindung, welche 11,51 bis 11,88 Baryt enthält. Die Kupferverbindung enthält 3,48 —3,87 Kupferoxid, die Eisenoxidverbindung 2,37 Eisenoxid. (*Mulder.*)

*Leucin.* Dieser Körper wurde zuerst von *Braconnot* durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Muskelfleisch, Wolle und Pflanzencasein erhalten. Durch neue Kristallisation gereinigt, stellt das Leucin glänzende, farblose Blättchen dar, die zwischen den Zähnen knirschen; es ist leichter wie Wasser, geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, fettig im Anfühlen. Bei 170° sublimirt es ohne Zersetzung; es enthält kein chemisch gebundenes Wssser, löst sich in 27,7 Th. Wasser bei 17,5° und in 62,5 Weingeist von 0,828 spec. Gew., in kochendem ist es leichter löslich; es ist unlöslich in Aether, löslich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure ohne Veränderung. Mit Salpetersäure bildet es bei gewöhnlicher Temperatur Leucinsalpetersäure, beim Kochen damit wird es verflüchtigt. Durch Chlor wird es zerstört; es ist löslicher in kaustischem Ammoniak als in Wasser. Wird, aufser durch salpetersaures Quecksilberoxydul, durch kein anderes Metallsalz gefällt. 100 Leucin nehmen in trocknem salzsauren Gase um 27,6—28,3 am Gewichte zu.

*Leucinsalpetersäure.* Die Auflösung des Leucins in mäfsig starker Salpetersäure erstarrt, ohne Zeichen von Gasentwicklung, zu einer kristallinischen Masse, die man durch Pressen zwischen Druckpapier, Lösen in Wasser und freiwilliges Verdunsten in nadelförmigen Kristallen rein erhält. Diese Verbindung enthält gleiche Atomgewichte Leucin, Salpetersäure und Wasser, sie vereinigt sich mit Basen, indem das Wasser ersetzt wird durch ein Aequivalent Metalloxyd.

*Erythroprotid.* Formel nach *Mulder* $C_{13}H_{16}N_2O_5$. Brauner extractartiger Körper. Löslich in Wasser.

*Protid.* Formel nach *Mulder* $C_{13}H_{18}N_2O_4$. Die Mutterlauge, aus der das Leucin kristallisirt ist, giebt mit neutralen Bleisalzen einen Niederschlag, ein Erythroprotid-Bleioxid und nach der Absonderung desselben mit Bleiessig einen zweiten von Protid-Bleioxid, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt, Protid in Auflösung giebt. In trocknem Zustande ist das Protid strohgelb, nicht kristallinisch, die wässrige Lösung ist farblos.

Nach *Mulders* Formel des Proteins enthält dieses, doppelt genommen, bei Hinzufügung von 9 At Wasser die Elemente von 2 At. Protid, 2 At. Erythroprotid, 2 At. Leucin, 1 At. Ameisensäure, 2 At. Kohlensäure und 8 At. Ammoniak ($NH_3$). Da aber die relative Menge von keinem dieser Körper ausgemittelt worden ist, so bleibt dieses Sshema für die Zersetzung ungewiss.

## *Verhalten der Schwefel- und Stickstoff-haltigen Thier- und Pflanzenstoffe gegen Säuren.*

Uebergiefst man frisches feuchtes Blutfibrin mit Wasser, welches $^1/_5$ concentrirte Schwefelsäure enthält, so schrumpft es zu einer unelastischen, weissen Masse zusammen, welche Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthält. Wird die freie Säure durch Waschen hinweggenommen und der Rückstand in reines Wasser gelegt, so quillt er zu einer Gallerte auf, die sich vollständig in mehr Wasser löst; diese Lösung ist kaum sauer und scheidet sich durch Zusatz von Säure wieder als weifses Gerinnsel ab, durch Sublimat, Blutlaugensalz und Gerbstoff entsteht in der neutralen

Flüssigkeit ebenfalls ein starker Niederschlag. Gegen Salzsäure verhält sich das Fibrin ganz gleich. (*Berzelius*). Das Verhalten des uncoagulirten Albumins gegen Säuren ist oben weitläufig erwähnt worden.

*Bouchardat* hat in Uebereinstimmung mit dem eben beschriebenen Verhalten des Fibrins gegen Säuren gezeigt, dafs feuchtes Fibrin in Wasser, was ein halb tausendtel Salzsäure enthält, zu einer Gallerte aufschwillt, die sich nach und nach bis auf eine geringe Menge weifser Flocken vollständig löst. Die Auflösung röthet kaum Lackmus, sie wird durch überschüssige Mineralsäuren, durch Sublimatlösung, Galläpfelaufgufs und Blutlaugensalz reichlich gefällt, beim vorsichtigen Abdampfen bleibt eine feste Masse in dünnen durchsichtigen, biegsamen, schwach gefärbten Häuten zurück; die Auflösung lenkt die Strahlen des polarisirten Lichtes links ab. Andere Säuren, Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefel- und Milchsäure haben auf Fibrin eine ähnliche Einwirkung; sie hinterlassen ebenfalls eine nicht bestimmbare Menge weifslicher Flocken, welche *Bouchardat* *Epidermose* nennt, weil er sie mit der Materie für identisch hält, welche die Grundlage der Epidermis und Hornsubstanz ausmacht, obwohl er weder die eine, noch die andere untersucht hat. Kleber (Pflanzenfibrin), Serum und im Wasser vertheiltes Eiweifs, was er bis zur bemerklichen sauren Reaction mit Salzsäure vermischt hatte, sowie eine Auflösung von neutralem salzsauren Casein, verhalten sich der Fibrinlösung gleich.

Dafs die sauren, sowie die alkalischen Auflösungen der genannten Thierstoffe gegen alle bekannten Reagentien ein ganz gleiches Verhalten zeigen, ist lange vor *Bouchardat* dargethan gewesen, sie sind von *Mulder* als Verbindungen eines in seiner Zusammensetzung stets gleichen Stoffes, den er *Protein* nennt, betrachtet worden. *Bouchardat*, der zu dem nämlichen Schlusseg elangte, machte in sofern eine neue Entdeckung aus seinen Beobachtungen, als er diesen Grundstoff mit *Albuminose* bezeichnet. Nach *Mulder* sind diese beiden Materien (die Epidermose und Albuminose) nichts anderes als Proteinbioxid.

*Bouchardat* hat angegeben, dafs, wenn man die Speckhaut, die sich auf dem Blute der an acuter Pleuopneumanie oder acutem Gliederrheumatismus Leidenden bildet, mit 3 — 4 Th. Wasser auf die Hälfte einkocht, man nach dem Abseihen eine Flüssigkeit erhält, die beim Erkalten zu einer zusammenhängenden Gallerte gesteht, welche in der Auflösung nicht von Salpetersäure, wohl aber von Chlor, Sublimatlösung und Gerbsäure gefällt wird. Er schliefst hieraus, dafs diese Speckhaut Leimsubstanz enthalte.

*Mulder* fand, dafs sich *Bouchardat* hinsichtlich des Leimgehalts der Entzündungshaut getäuscht habe; er erklärt sie nach seiner Analyse für eine Verbindung zweier Oxide des Proteins (Proteinbioxid und Proteintritoxid), die sich aus dem Fibrin des Blutes unter Sauerstoffaufnahme erzeugen. Das in Wasser lösliche Proteintritoxid ist von B. für Leim gehalten worden; es bildet sich auch bei mehrstündigem Kochen von Fibrin oder Albumin mit Wasser. Das Proteinbioxid entsteht auf diesem Wege aus Fibrin; es bleibt beim Kochen des letzteren mit Wasser als unlöslich und von constanter Zusammensetzung zurück.

Uebergiefst man Casein mit einer Quantität schwefelsäurehaltigem Wasser, in der es sich beim Sieden nicht löst, und setzt dieses Gemenge mehrere Tage lang einer Temperatur von 50—70° aus, so verschwindet alles schwefelsaure Casein, ohne dass die Flüssigkeit beim Erkalten etwas absetzt. *Braconnot* beobachtete, dafs schwefelsaures Casein bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, sich selbst überlassen, nach und nach zum grofsen Theil und ohne Fäulnifsgeruch sich löst; er erhielt eine gelbliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack, welche schwefelsaures Ammoniak, etwas Casein und Käsoxid enthielt.

Es ist schon früher bemerkt worden, dass Pflanzen- und Thier-Casein, -Fibrin und -Albumin, mit concentrirter Salzsäure und Luft in Berührung

sich darin mit purpurrother oder blauer Farbe auflösen. Ganz besonders leicht bildet sich mit Casein diese gefärhte Auflösung.

Bei Abschluss der Luft lösen sich (nach *Mulder*) Fibrin und coagulirtes Albumin allmälig in starker Salzsäure zu einer strohgelben Flüssigkeit, welche nun mit Luft oder Sauerstoff in Berührung, dieses Gas absorbirt, während sie dunkelbraun, zuletzt schwarz wird. Es bildet sich hierbei Salmiak und eine schwarze Substanz, welche Kohlenstoff und die Elemente des Wassers enthält, und in ihren Eigenschaften der Materie ähnlich ist, die man durch Behandlung des Zuckers mit Salzsäure erhält. Der nach dem Eintrocknen der schwarz gewordenen salzsauren Auflösung bleibende Rückstand ergab in der Analyse (*Mulder*) folgende Zusammensetzung: 38,28 Kohlenstoff, 6,12 Wasserstoff, 11,09 Stickstoff, 22,65 Sauerstoff und 21,86 Chlor, worauf *Mulder* die Formel $C_{40}\,H_{78}\,N_{10}\,O_{20}\,Cl_8$ berechnet. Genauer entspricht dieser Analyse die Formel $C_{48}\,N_{12}\,H_{94}\,O_{24}\,Cl_{10}$.

Die Zersetzungsweise dieser Thiersubstanzen, so wie die Produkte, welche sich hierbei bilden, haben in so fern ein grofses Interesse, als sie zu Schlüssen über die Bildungsweise derselben in dem Organismus der Pflanzen zu führen vermögen; wir haben bis jetzt keine Vorstellung über die Art und Weise, auf welche aus dem Ammoniak, aus der einzigen stickstoffhaltigen Nahrung der wildwachsenden und Culturpflanzen, die stickstoffhaltigen Bestandtheile derselben erzeugt werden. Die beschriebene Zersetzung ist aber eine Spaltung in Ammoniak und in einen stickstofffreien Körper, der aus Amylon und Zucker durch die nämliche Säure gebildet wird, sie geht vor sich beim Hinzutritt von Sauerstoff.

Nach den von *Mulder* ausgemittelten Verhältnissen enthalten die durch Salzsäure unter dem Einfluss des Sauerstoffs auf Fibrin und Albumin gebildeten Produkte die Elemente von

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Protein | $C_{48}\,N_{12}\,H_{72}\,O_{14}$ | oder von | trocknem Traubenzucker | $C_{48}\,H_{48}\,O_{24}$ |
| Wasser | $H_{12}\,O_6$ | | Ammoniak | $N_2H_6$ |
| Sauerstoff | $O_4$ | | Salmiak | $N_{10}H_{40}\,Cl_{10}$ |
| Salzsäure | $H_{10}\,Cl_{10}$ | | | |
| | $C_{48}\,N_{12}\,H_{94}\,O_{24}\,Cl_{10}$ | | | $C_{48}N_{12}H_{94}O_{24}Cl_{10}$ |

Es kann mithin der organische Grundstoff der Thiersubstanzen als entstanden betrachtet werden, durch die Vereinigung der Elemente des Zuckers und des Ammoniaks und durch Austreten der Elemente von Wasser und Sauerstoff. Von der Salzsäure des Salmiaks abgesehen, haben wir

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zucker | $C_{48}\,H_{48}\,O_{24}$ | = | Protein | $C_{48}\,N_{12}\,H_{72}\,O_{14}$ |
| Ammoniak | $N_{12}\,H_{36}$ | | Sauerstoff | $O_4$ |
| | | | Wasser | $H_{12}\,O_6$ |
| | $C_{48}\,N_{12}\,H_{84}\,O_{24}$ | = | | $C_{48}\,N_{12}\,H_{84}\,O_{24}$ |

Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Fibrin, Albumin, Casein erhält man unter andern Produkten einen gelben, im Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper, den *Mulder* mit dem Namen *Xanthoproteinsäure* bezeichnet. Durch Auskochen mit Wasser und Alkohol wird sie gereinigt. Sie ist orangegelb, nicht kristallinisch, geschmack- und geruchlos, sie röthet die Pflanzenfarben, verkohlt unter dem Geruch nach Horn, ohne zu schmelzen. Sie löst sich in concentrirten Säuren, Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung eine Verbindung der Xanthoproteinsäure mit der angewandten Säure, die durch Waschen mit Wasser zerlegt wird. Sie löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird daraus durch Neutralisation wieder gefällt. Durch Kochen in einer kaustischen Kalilauge wird sie unter Ammoniakentwicklung zerstört. Die bei 130° getrocknete, wasserhaltige Säure ist (nach *Mulder*) nach der Formel $C_{34}\,H_{48}\,N_8\,O_{12} + 2\,Aq.$ zusammengesetzt, sie scheint keine Oxidationsstufe des Stickstoffs oder der Salpetersäure zu enthalten. Das Ba-

rytsalz ist nach der Formel $C_{34} H_{48} N_8 O_{13} + \left.\begin{matrix} BaO \\ Aq \end{matrix}\right\}$ das Bleisalz nach der Formel $C_{34} H_{48} N_8 O_{12} + PbO$ zusammengesetzt. (*Mulder*).

Löst man das Ammoniaksalz dieser Säure in Wasser und sättigt diese Auflösung mit Chlor, so scheiden sich hellgelbe Flocken ab, welche *Mulder* als eine Verbindung von 1 At. chloriger Säure ($Cl, O_5$) mit 2 At. Xanthoproteinsäure betrachtet. Durch Auflösung dieser Flocken in Ammoniak erhält man Salmiak und der Analyse nach unverändertes xanthoproteinsaures Ammoniak. Fettfreies, ausgepresstes Muskelfleisch mit concenrirter Schwefelsäure in Berührung wird gallertartig und löst sich darin auf (ein Verhalten, wodurch sich das Fibrin der Muskelfaser von dem Blutfibrin unterscheidet). Diese Auflösung läfst sich mit Wasser ohne Absatz von schwefelsaurem Fibrin verdünnen. Wird die mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Auflösung 9 Stunden lang gekocht, so entsteht schwefelsaures Ammoniak, und die Flüssigkeit giebt, mit Kreide neutralisirt und zur Trockne verdunstet, eine extraktartige gelbe Masse, welche Leucin und eine im Alkohol leicht lösliche Substanz von syrupartiger Beschaffenheit enthält. Wolle liefert, auf die nämliche Weise behandelt, ebenfalls Leucin. (*Braconnot*). *Leim* giebt nach demselben Verfahren Leimzucker (*Braconnot*) und eine süfsschmeckende Substanz, die bei Zusatz von Hefe in Gährung geräth und Alkohol und Kohlensäure liefert. (*Gerhardt*).

## *Leimsubstanz.*

Unter dieser allgemeinen Bezeichnung begreifen wir einen oder mehrere Bestandtheile des Thierkörpers, welche die Fähigkeit besitzen, an siedendes Wasser eine Materie abzugeben, welche in mäfsig concentrirter Lösung dem Wasser eine mehr oder weniger feste, gallertartige Beschaffenheit ertheilt. In vorzüglicher Menge sind sie enthalten in dem Zellgewebe, der Lederhaut der Membranen, Sehnen, Bändern, Knochen, Knorpeln, dem Hirschhorn.

Das Zellgewebe und die Membranen bestehen zum gröfsten Theil aus Leimsubstanz; in dem Zustand, in welchem sie darin vorhanden ist, löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Im feuchten Zustande, sich selbst überlassen, fault sie äufserst leicht. Einer Auflösung von Sublimat oder schwefelsaurem Eisenoxid entzieht die Leimsubstanz diese Salze und geht damit, indem sie dichter wird, im Wasser unlösliche Verbindungen ein, welche die Fähigkeit zu faulen völlig verloren haben.

In einer ähnlichen Weise verhält sich die Haut gegen eine Auflösung, von Alaun, der man Kochsalz zugesetzt hat; sie verbindet sich mit dem Thonerdesalz und wird damit in der Luft und in kaltem Wasser unveränderlich. (Weifsgerben). In siedendem Wasser wird das Thonerdesalz aufgelöst und die Haut nimmt ihre frühere Beschaffenheit und Eigenschaften wieder an.

Mit Gerbsäure oder gerbsäurehaltigen Materien (Eichenrinde etc.) im feuchten Zustande in Berührung, verbindet sich die Leimsubstanz der Haut allmählig mit der Gerbsäure. Sie verliert damit ebenfalls ihre Fäulnifsfähigkeit und wird in Leder verwandelt. Eine Galläpfelinfusion verliert mit einer hinlänglichen Menge Haut in Berührung ihren Gerbsäuregehalt vollständig. 100 Theile trocknes Kalbfell nehmen, vollständig mit Gerbsäure gesättigt, 64 Th. an Gewicht zu.

Von dem eigentlichen Zellgewebe der Haut unterscheidet sich der Corpus capillare und die Epidermis oder Oberhaut. Der erstere liegt zwischen der Oberhaut und dem Zellgewebe und besteht aus Gefäfsen und Nerven, und ist der Sitz des Gefühls und der Farbe der Haut. Die Epidermis nähert sich in ihrem chemischen Verhalten der Hornsubstanz.

Das eigentliche Zellgewebe löst sich in der Wärme in verdünnten Mineralsäuren mit der gröfsten Leichtigkeit auf und erleidet dadurch eine ähnliche Veränderung, wie beim Kochen, es verwandelt sich nämlich in Leim (Gelatina), der seine Unlöslichkeit in kaltem und mäfsig warmem Wasser verloren hat.

Der Leim, den man durch anhaltende Behandlung mit siedendem Wasser aus Knorpeln (mit Ausnahme der Faserknorpel), Cartilagines interarticulares, Knorpel des Augenliedes, Bandscheiben der Wirbel, Cornea des Auges erhält, unterscheidet sich wesentlich durch einige chemische Eigenschaften von dem Leim der Knochen und des Zellgewebes; diese Verschiedenheit wurde zuerst durch *Joh. Müller* in einer meisterhaften Untersuchung aller Leimsubstanz enthaltenden Bestandtheile des Thierkörpers dargethan. (*Pogg.* XXXVIII. S. 305).

Alle Knorpel, Knochen und Häute geben bei der trocknen Destillation eine gewisse Quantität Schwefelammonium.

## *Knorpelleim.*

*Chondrin*, entdeckt von *J. Müller*. Zusammensetzung s. S. 1363. Dieser Leim wird durch 12 bis 18stündiges Kochen der Rippen- und Gelenkknorpel, der Knorpel des Kehlkopfes erhalten.

Die Auflösung ist wenig gefärbt und gesteht in mäfsig concentrirtem Zustande zu einer klaren, durchscheinenden Gallerte, die zu einer durchsichtigen, festen, harten, nicht porösen, hornartigen Masse austrocknet, welche in kaltem Wasser wieder weich, biegsam und gallertartig wird, und sich in heifsem wieder vollständig löst. Diese Lösung wird von Alaun und schwefelsaurer Thonerde in dicken, weifsen, compakten Flocken vollständig gefällt, welche leicht zusammenkleben, sie wird ferner durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxid, Zinnchlorür, schwefelsaures Eisenoxid niedergeschlagen, sowie durch Gerbsäure haltige Flüssigkeiten, Chlor, Weingeist, Platinchlorid, Quecksilberchlorid. Durch alle Säuren ohne Ausnahme wird in den Auflösungen des Knorpelleims eine Färbung hervorgebracht; die Mineralsäuren (bis auf Arseniksäure, Kohlensäure, Flufssäure und schweflige Säure) lösen, im Ueberschuss zugesetzt, den gebildeten Niederschlag wieder auf; die Pflanzensäuren, so wie Arseniksäure bewirken eine Fällung, welche bei überschüssiger Säure nicht wieder verschwindet. Der durch Eisenoxid, Thonerdesalze und Essigsäure hervorgebrachte Niederschlag verschwindet beim Zusatz einer grofsen Menge Kochsalz oder essigsaurem Kali. Digerirt man die Knorpel 24 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure, entfernt sodann durch Waschen die freie Säure, so wird durch Kochen dieser Körper eine Gallerte gebildet, welche vom Knorpelleim sowohl, wie vom Knochenleim verschieden ist. In abgedampftem Zustande ist dieser Leim dunkelgelb, wenig klebend, blättrig und seine Auflösung wird durch alle, den Knorpelleim charakterisirenden Reagentien nicht verändert.

## *Knochenleim.*

Syn.: *Cola, Gelatina.* Identisch mit dem Leim aus dem Zellgewebe.

**§. 268.** Der gewöhnliche Tischlerleim wird aus Hautabfällen, Klauen, Knochen, Hirschhorn, Kalbsfüfsen durch mehr oder minder langes Kochen mit Wasser, bei gewöhnlicher Siedetemperatur oder schneller unter höherem Druck bei 106—107° dargestellt. Die geklärte, heifse, concentrirte Auflösung gesteht nach dem Erkalten zu einer elastischen, zitternden Gallerte, die durch Dräthe in dünne Scheiben ge-

schnitten und getrocknet, die Form des im Handel vorkommenden Leims erhält. Dieser Leim enthält in kaltem Wasser und in Alkohol lösliche Stoffe, von denen er befreit wird, wenn man ihn in kaltem Wasser zu einer Gallerte aufquellen lässt, diese zertheilt und in Leinwand gebunden mit immer zu erneuerndem warmen Wasser in Berührung bringt. Sobald das Wasser keine Farbe mehr annimmt, läfst man die Gallerte unter Zusatz von etwas Wasser in gelinder Wärme zerfliefsen und scheidet sie von den unlöslichen Gemengtheilen durch Filtriren. Die durchlaufende klare Leimlösung vermischt man mit ihrem gleichen Volum Alkohol, wodurch der reine Leim gefällt wird. An vielen Orten wird der Leim aus Knochen durch Behandlung derselben mit sehr verdünnter Salzsäure (welche möglichst frei seyn mufs von Schwefelsäure und schwefliger Säure) dargestellt, welche die Kalksalze auszieht und den Leim in der Form der Knochen zurückläfst. Sobald diese eine weiche, biegsame, durchscheinende Beschaffenheit angenommen haben, wird die Säure durch anhaltendes Waschen hinweggenommen (wodurch der Rückstand die saure Reaction übrigens nie verliert), mit etwas Wasser in der Wärme geschmolzen und die nach dem Erkalten gewonnene Gallerte wie oben behandelt.

§. 269. Der Leim stellt trocken eine farblose oder gelbliche, in dünnen Stücken durchsichtige, glasartige, ziemlich harte, spröde, elastische Substanz dar, geruch- und geschmacklos, luftbeständig, schwerer wie Wasser, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Alkohol und Aether (er wird beim Erwärmen weich, schmilzt und verbreitet, indem er sich zersetzt, einen eigenthümlichen Geruch (Leimgeruch). In trockner Destillation liefert er eine reichliche Menge festes, kohlensaures Ammoniak (Hirschhornsalz, -Geist, -Oel) unter Zurücklassung einer schwerverbrennlichen Kohle, und einer aus phosphorsaurem Kalk bestehenden Asche. In kaltem Wasser schwillt der Leim auf, wird undurchsichtig, gallertartig, elastisch, zähe, ohne sich darin bemerklich zu lösen, in der Wärme erfolgt vollständige Lösung. (Ein Theil Leim giebt mit 100 Wasser eine feste, zitternde Gallerte. Eine Leimauflösung fault ziemlich leicht mit sehr unangenehmem Geruch. Die Produkte der Fäulnifs sind nicht untersucht). Wird eine warme, concentrirte Lösung von Hausenblase in einem verschlossenen Gefäfse längere Zeit der Siedhitze ausgesetzt, so vermindert sich nach und nach die Fähigkeit derselben, nach dem Erkalten gallertartig zu gestehen, bis dafs sie sie zuletzt gänzlich verliert; sie giebt abgedampft einen blafsbraunen Rückstand, der an der Luft feucht und terpentinartig wird und in kaltem Wasser leicht löslich ist. Diese Lösung giebt, mit Alkohol vermischt, einen Niederschlag, der mit Wasser keine Gallerte mehr liefert, der Alkohol behält eine Materie gelöst, die beim Verdampfen eine terpentinartige Masse liefert, welche theilweise in absolutem Alkohol löslich, in trocknem Zustande an der Luft zerfliefs-

lich ist; er wird durch Galläpfelaufgufs vollständig gefällt. (*L. Gmelin*). Die andern Leimsorten verhalten sich diesem ähnlich. Es ist klar, dafs je nach der verschiedenen Dauer des Kochens und dem Zustande der Thiersubstanzen der daraus bereitete Leim mehr oder weniger von diesen Produkten der Veränderung der Leimsubstanz enthalten mufs. So löst sich der Leim von jungen Thieren (Kalbsfüfsen etc.) leichter in lauwarmem Wasser und die daraus bereiteten Gallerte ist minder fest, wie die aus Häuten, Klauen und von älteren Säugethieren. Der Leim aus geraspeltem Hirschhorn gelatinirt sogleich beim Erhalten, der aus Knochen erst den andern Tag, der Leim aus Fischknochen gelatinirt nicht. (*J. Müller*). Der Knochenknorpel eines neugebornen Kindes vor der Ossification gab beim Sieden mit Wasser Chondrin, eben so fand sich Chondrin in pathologischen Knochengeschwülsten. (*J. Müller*). Eine Knochen-Leimauflösung unterscheidet sich wesentlich von einer Chondrinlösung, insofern sie nicht gefällt wird durch Säuren, Alaun und Bleisalze, während sie gegen die andern Reagentien ein gleiches Verhalten zeigt; mit Alkohol gemischt, scheidet sich aus einer mäfsig concentrirten Lösung der Leim in Gestalt einer weifsen, zusammenhängenden, elastischen Masse aus, die in kaltem Wasser aufquillt, ohne sich zu lösen. Ueber das Verhalten des Chlors zu Leim siehe Zersetzungsprodukte durch Chlor.

In verdünnten Säuren ist der Leim in der Wärme leicht zu einer dünnen Flüssigkeit löslich, ohne seine Haupteigenschaften bemerklich einzubüfsen. Durch anhaltende Behandlung mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure wird er zersetzt (siehe Zersetzungsprodukte). Durch Salpetersäure wird der Leim unter Zersetzung gelöst. Eine der bemerkenswerthesten Verbindungen geht der Leim mit Gerbsäure ein, sie ist im Wasser so schwerlöslich, dafs $^1/_{5000}$ Leim in einer Flüssigkeit durch Galläpfelaufgufs noch deutlich gefällt wird. In concentrirteren Auflösungen scheidet sich die gerbsaure Verbindung in mehr oder weniger dichten käseartigen Flocken, oder einer zähen, weichen, elastischen, der Fäulnifs nicht fähigen Masse ab. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löslich in der Wärme in Kalilauge, nach dem Trocknen hart und spröde, von muschligem Bruch und leicht pulverisirbar. 100 Theile reiner Leim verbinden sich (bei überschüssiger Gerbsäure aus Galläpfeln) mit 135,136 bis 136,5 Theilen Gerbsäure. Giefst man die Gerbsäure in reine Leimauflösung, so erhält man eine Verbindung, die auf 100 Leim 85,2 Th. Gerbsäure enthält. (*Mulder, H. Davy*). Alle der Eichengerbsäure in ihren Eigenschaften nahe stehende Materien, wie Catechugerbsäure, Hämatoxilin fällen ebenfalls die Leimauflösung.

Die Leimgallerte wird leicht in der Wärme von kaustischem Kali gelöst und wesentlich in ihren Eigenschaften dadurch verändert. Sättigt man die Auflösung mit Essigsäure und dampft zur Trockne ab, so erhält man einen Rückstand, der sich in Alkohol löst. Durch anhaltendes Kochen mit starker Kalilauge entsteht unter Ammoniakentwicklung eine Reihe eigenthümlicher Zersetzungsprodukte.

*Chlorigsaurer Leim.* Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von Leim, so entsteht, wenn die Flüssigkeit anfängt mit Chlor gesättigt zu seyn, um jede Gasblase eine weifse Haut, und aller Leim wird zuletzt in Gestalt von biegsamen, elastischen, perlmutterglänzenden, gelatinösen, halbdurchscheinenden Flocken oder Faden sehr nahe vollständig ausgefällt, sie sind geschmacklos, unlöslich im Wasser und Alkohol, schwach sauer, unfähig zu faulen, entwickeln an der Luft mehrere Tage lang Chlor oder chlorige Säure, löslich in Alkalien. In trocknem Zustande ist dieser Körper weifs und leicht pulverisirbar. Die feuchte Masse enthält nach *Mulder* die Elemente von 1 At. Leim 72,6 pCt. ($C_{13}$ $H_{10}$ $N_4$ $O_5$) und 1 At. chlorige Säure (27,4 pCt.), die getrocknete Substanz die Elemente von 4 At. Leim auf die nämliche Menge Säure. Die Auflösung der letzteren Verbindung in Ammoniak giebt, zur Trockne verdunstet, eine Masse, aus welcher Alkohol Salmiak auszieht; der Rückstand giebt, in der Analyse die

Zusammensetzung des Leims, und in kochendem Wasser gelöst, eine Flüssigkeit, die nach dem Erkalten gelatinirt, so dafs er hiernach als unveränderter Leim betrachtet werden mufs.

### *Zersetzungsprodukte des Leims mit kaustischen Alkalien.*

Beim anhaltenden Kochen einer Auflösung von Leim in starker Kalilauge entwickelt sich reichlich Ammoniak und der Leim zerfällt in ein Gemenge von 4 Th. Leimzucker auf 1 Th. Leucin. Nach *Boussingault* entsteht hierbei nur Leimzucker. *Mulder* neutralisirt, sobald sich in der Behandlung kein Ammoniak mehr entwickelt, die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne ab, erschöpft den Rückstand mit Alkohol, destillirt den Alkohol ab und reinigt das Gemenge von Leimzucker und Leucin, welches zurückbleibt, durch Behandlung mit Alkohol, in welchem das Leucin etwas löslicher ist.

*Leimzucker.* — Entdeckt von *Braconnot.* — Aus Alkohol krystallisirt der Leimzucker in ziemlich deutlichen Prismen, aus schwachem Alkohol in Rhomben, die zwischen den Zähnen knirschen. Die Kristalle sind farb- und geruchlos, an der Luft unveränderlich, von sehr süfsem Geschmacke Sie verlieren bei 110° nichts an ihrem Gewichte und zerlegen sich bei 178° unter Ammoniakentwicklung. Bei 17,5° löst sich der Leimzucker in 4,4 Wasser, in 930 Th. Weingeist von 0,818 spec. Gew. nicht in Aether; die Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet der Leimzucker eine farblose Lösung, die beim Erhitzen sich schwärzt. Salpeter- und Salzsäure lösen ihn ohne Veränderung; seine wässrige Lösung wird durch kein Reagens gefällt, mit *Silberoxid, Bleioxid, Kupferoxid* erwärmt, lösen sich diese Oxide auf und gehen Verbindungen mit dem Leimzucker ein, welche kristallisirt erhalten werden können.

*Leimzucker-Salpetersäure.* Entdeckt von *Braconnot.* Darstellung wie Leucin-Salpetersäure. Die Leimzucker-Salpetersäure kristallisirt in farblos durchsichtigen, etwas abgeplatteten Prismen, die in der Wärme schmelzen und sich ohne Verpuffung zersetzen. Sie ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in kaltem und heifsen Alkohol, von saurem, hintennach süfslichen Geschmacke. Zink und Eisen lösen sich darin unter Entwicklung von Wasserstoff. Sie vereinigt sich mit Basen zu mehrentheils kristallisirenden, löslichen Salzen.

*Zusammensetzung des Leimzuckers.* Nach *Mulders* Analysen wird die Zusammensetzung des kristallisirten Leimzuckers durch die Formel $C_8 H_{14} N_4 O_5 + 2 Aq.$ ausgedrückt. In den Verbindungen desselben mit Bleioxid und den andern Oxiden werden die beiden Wasseratome ersetzt und vertreten durch ihre Aequivalente an Metalloxid. Die Bleiverbindung ist nach wiederholten Analysen *Mulders* $C_8 H_{14} N_4 O_5 + 2 PbO$.

Nach demselben Chemiker enthält die Leimzucker-Salpetersäure die Elemente von 1 At. kristallisirtem Leimzucker und 2 At. Salpetersäure-Hydrat oder $(C_8 H_{14} N_4 O_5 + N_4 O_{10}) + 4 Aq$.

In den Salzen, welche diese Säure mit den Metalloxiden bildet, sind diese 4 At. Wasser ganz oder theilweise vertreten durch ihre Aequivalente an Basen.

| | |
|---|---|
| Kalisalz | $C_8 H_{14} N_4 O_5, N_4 O_{10} + \left\{\begin{matrix} 2\ Aq \\ 2\ KO \end{matrix}\right\}$ |
| Silbersalz | $C_8 H_{14} N_4 O_5, N_4 O_{10} + \left\{\begin{matrix} 2\ Aq \\ 2\ AgO \end{matrix}\right\}$ |
| Barytsalz | $C_8 H_{14} N_4 O_5, N_4 O_{10} + \left\{\begin{matrix} Aq \\ 3\ BaO \end{matrix}\right\}$ |
| Kupfersalz | $C_8 H_{14} N_4 O_5, N_4 O_{10} + \left\{\begin{matrix} Aq \\ 3\ CuO \end{matrix}\right\}$ |

Nach den Untersuchungen *Boussingaults* ist der Leimzucker nach der Formel $C_{16}\,H_{30}\,N_8\,O_{11} + 3\,Aq.$ zusammengesetzt, einer Formel, welche mit der Mulder'schen der Anzahl der Elemente nach identisch ist, und in seiner Verbindung mit Basen werden die drei Atome Wasser vertreten durch 4 Atome Metalloxid.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Der Leimzucker ist | $C_{16}H_{30}N_8O_{11} + 3Aq$ | = *Mulders* Form: dopp. genomm. | | | |
| Die Silberverbindung ist | $C_{16}H_{30}N_8O_{11} + 4AgO$ = | „ | „ | + 1 At. | $H_2O$. |
| Die Kupferverbindung | „ $C_{16}H_{30}N_8O_{11} + 4CuO$ = | „ | „ | + 1 At. | — |
| Die Bleiverbindung | „ $C_{16}H_{30}N_8O_{11} + 4PbO$ = | „ | „ | + 1 At. | — |

Um den Unterschied zwischen den Analysen beider Chemiker hervorzuheben, mufs hier bemerkt werden, dafs nach *Mulders* Formel die Bleiverbindung z. B. ($C_8\,H_{14}\,N_4\,O_5 + 2PbO$) in 100 Th. enthalten müfste 64,24 Bleioxid, nach *Boussingaults* Formel hingegen sollte nur 63,58 Bleioxid erhalten werden. *Boussingault* selbst erhielt aber 64,90 pCt. Bleioxid, was also *Mulders* Formel weit näher als der seinigen entspricht.

Nach *Boussingaults* Formel der Leimzuckersalpetersäure enthält sie im kristallisirten Zustande die Elemente von 4 At. Salpetersäure, 1 At. trocknen Leimzucker ($C_{16}\,H_{30}\,N_8\,O_{11}$) und 9 Atome Wasser. Diese Säure wäre demnach entstanden durch die Verbindung von 1 At. kristallisirtem Leimzucker und 4 At. Salpetersäure-Hydrat unter Hinzutretung der Elemente von 2 At. Wasser. Bei 110° verliert diese Säure (nach *B.*), indem sie einen Stich ins Braune erhält, 4½ pCt. Wasser, was 3 At. Kristallwasser entspricht.

Die Verbindungen der Leimzuckersalpetersäure mit Basen sind nach

| | | *Boussingault* | | nach *Mulders* Formel dopp. genommen. | |
|---|---|---|---|---|---|
| kristallisirte Säure | Leimzucker | $C_{16}H_{36}N_8O_{14}$ | — | $C_{16}H_{36}N_8O_{14}$ | der im leeren Raum über $SO_3$ Aq. getrockneten Säure. |
| | Salpetersäure | $N_8O_{20}$ | — | $N_8O_{20}$ | |
| | Wasser | $H_{12}\ O_6$ | — | $H_8\ O_4$ | |

$C_{16}H_{48}N_{16}O_{40} = C_{16}H_{54}N_{16}O_{35} + 7\,Aq.$ — $C_{16}H_{44}N_{16}O_{38} = C_{16}H_{28}N_{16}O_{30} + 8Aq.$

Bei 110° getrockn. $\}$ $C_{16}H_{54}N_{16}O_{35} + 4Aq.$

*Silbersalz* $C_{16}H_{54}N_{16}O_{35} + 4AgO = C_{16}H_{28}N_{16}O_{30} + \left\{\begin{matrix}4Aq.\\4AgO\end{matrix}\right.$

*Kalisalz* $C_{16}H_{54}N_{16}O_{35} + 4KO = C_{16}H_{28}N_{16}O_{30} + \left\{\begin{matrix}4Aq\\4KO\end{matrix}\right.$

Kupfersalz $C_{16}H_{54}N_{16}O_{35} + \left.\begin{matrix}7Aq\\8CuO\end{matrix}\right\} = C_{16}H_{28}N_{16}O_{30} + \left\{\begin{matrix}2Aq\\6CuO\end{matrix}\right.$ *)

Die leimzuckersalpetersauren Salze können mit gleicher Leichtigkeit durch Auflösung der Verbindungen des Leimzuckers mit Basen in Salpetersäure, oder durch Auflösung von Leimzucker in den correspondirenden salpetersauren Salzen (in salpetersaurem Silberoxid z. B.) dargestellt werden (*Boussingault*), woraus jedenfalls hervorgeht, dafs in dem Silbersalz die Menge der Basis nicht mehr beträgt, als wie nöthig ist, um mit der darin enthaltenen Salpetersäure ein neutrales Salz zu bilden. Das Kali-, Silber- und Kupfersalz sind kristallisirbar.

Nachstehend geben wir die vorhandenen Analysen von *Leim, Chondrin*, der *Arterienhaut*, so wie die zuverlässigsten Angaben über die Zusammensetzung der *Knochen*.

| | *Hausenblase.* | *Kalbsfufssehnen.* | | *Sclerotica.* | | *Berechn.* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Scherer.* | *v. Goudoever.* | *Scherer.* | *Scherer.* | *Mulder.* | $C_{48}H_{82}N_{15}O_{18}$. |
| C. | 50,557 | 49,905 | 50,432 | 50,995 | 50,048 | 50,207 |
| H. | 6,903 | 6,725 | 7,163 | 7,075 | 6,560 | 7,001 |
| N. | 18,790 | „ | 18,370 | 18,723 | 18,369 | 18,170 |
| O. | 23,750 | „ | 24,035 | 23,207 | 25,023 | 24,622 |

*) Diese Formel ist durch spätere Versuche von *Verloren* bestätigt worden.

*Chondrin.*

| | *Kalbrippenknorpel.* *Scherer.* | *Cornea.* *Scherer.* | *Mulder.* | *Schröder.* | *Berechn.* $C_{48}H_{80}N_{12}O_{20}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| C. | 50,196 | 49,522 | 50,607 | 49,57 | 50,745 |
| H. | 7,047 | 7,097 | 6,578 | 6,61 | 6,904 |
| N. | 14,908 | 14,399 | 14,437 | „ | 14,692 |
| O. | 27,849 | 28,982 | 28,378 | „ | 27,659 |

| | *Arterienhaut.* *Scherer.* | *Berechn.* $C_{48}H_{76}N_{12}O_{16}$. | *Haut der inneren Schale des Hühnerei's.* *Scherer.* |
|---|---|---|---|
| C. | 53,571 | 53,91 | 50,674 |
| H. | 7,026 | 6,96 | 6,608 |
| N. | 15,360 | 15,60 | 16,761 |
| O. | 24,043 | 23,53 | 25,957 |

*Verhältnifs der unorgan. zu den organ. Bestandth. in gesunden Knochen von Erwachsenen, Kindern und in dem Knochengewebe.*

| | *Rees.* *Erwachsene.* Unorg. Best. | Organ. Best. | *Rees.* *Knoch. eines todtgeb. Kindes.* Unorg. Best. | Organ. Best. |
|---|---|---|---|---|
| Femur | 62,49 | 37,51 | 57,51 | 42,49 |
| Tibia | 60,01 | 39,99 | 56,52 | 43,48 |
| Fibula | 60,02 | 39,98 | 56,00 | 44,00 |
| Humerus | 63,02 | 36,98 | 58,08 | 41,92 |
| Ulna | 60,50 | 39,50 | 57,59 | 42,41 |
| Radius | 60,51 | 39,49 | 56,50 | 43,50 |
| Os temporum | 63,50 | 36,50 | 55,90 | 54,10 |
| Vertebrae | 57,42 | 42,58 | „ | „ |
| Costa | 57,49 | 42,51 | 53,75 | 46,25 |
| Clavicula | 57,52 | 42,48 | 56,75 | 43,25 |
| Os Ilium | 58,79 | 41,21 | 58,50 | 41,50 |
| Scapula | 54,51 | 45,49 | 56,60 | 43,40 |
| Sternum | 56,00 | 44,00 | „ | „ |
| Os metarsi der grofsen Zehe | 56,53 | 43,47 | „ | „ |
| | *Knochengewebe.* | | | |
| Im Caput femoris | 60,81 | 39,19 | | |
| In einer Rippe | 53,12 | 46,88 | | |
| | *Menschenknochen, nach Sebastian.* | | | |
| Hirnschale | 60,00 | 40,00 | | |
| Humerus, femur, Tibia | 63,34 | 36,66 | | |
| Zellig. Gew. des Cap. tibiae | 66,66 | 33,34 | | |

| | *Nach Frerichs.* Unorg. Best. | Org. Best. |
|---|---|---|
| Os parietale eines Erwachsenen | 68,5 | 31,5 |
| „ eines Kindes von 3 J. | 66,3 | 33,7 |
| Pars petrosa ossis tempor. eines Erw. | 68,0 | 32,0 |
| Maxilla inferior eines Kindes von 3 J. | 62,8 | 37,2 |
| Sternum eines Erwachsenen | 64,7 | 35,3 |
| Costa „ „ | 65,3 | 34,7 |
| Humerus „ „ | 68,3 | 31,7 |
| Humerus u. ulna eines foetus von 8 Mon. | 63,2 | 36,8 |
| Radius eines Erwachsenen | 66,3 | 33,7 |
| „ eines 10jährigen Knaben | 65,5 | 34,5 |
| Tibia eines Erwachsenen | 66,2 | 33,8 |
| Fibula „ „ | 66,5 | 33,5 |
| Cariose Excrescenzen einer andern fibula | 61,2 | 38,8 |
| Os metastarsi eines Erwachsenen | 65,9 | 34,1 |
| Patella „ „ | 63,7 | 36,3 |
| Corpus vertebr. lumbor. eines Erwachs. | 60,5 | 39,5 |

*Verhältnisse zwischen kohlensaurem Kalk und phosphorsaurem Kalk in spongiösen und compacten Knochen, nach Frerichs.*

| | *Spongiöse Knochen.* I. | II. | *Compacte Knochen.* I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| Organ. Substanzen | 38,22 | 37,42 | 31,46 | 30,94 |
| Phosphors. Erden | 50,24 | 51,38 | 58,70 | 59,50 |
| Kohlens. Kalk | 11,70 | 10,89 | 10,08 | 9,46 |

*Verhältnifs der thierischen zur erdigen Substanz.*

| | *Sehreyer.* *Kind.* | *Erwachs.* | *Greise.* | *H. Davy.* *Kind.* | *Erwachs.* |
|---|---|---|---|---|---|
| Thierische S. | 47,20 | 20,18 | 12,2 | 53 | 12,2 |
| Erdige S. | 48,48 | 74,84 | 84,1 | 47 | 48,1 |
| | 95,68 | 95,02 | 96,3 | 100 | 99,5 |

| | *Berzelius.* *Menschenkn.* | *Ochsenkn.* | *Marchand.* *Oberschenkelkn.d.M.* |
|---|---|---|---|
| Knorpel, in Wasser lösl. | 32,17 } | 33,30 | |
| Gefäfse | 1,13 } | | 1,01 |
| Knorpel, in Salzs. lösl. | . . . | . . . | 27,23 |
| Knorpel, in Salzs. unlösl. | . . . | . . . | 5,02 |
| Basisch phosphors. Kalk | . . . | . . . | 52,26 |
| Ditto mit etw. Fluorcalc. | 53,04 | 57,35 | |
| Fluorcalcium | . . . | . . . | 1,00 |
| Kohlens. Kalk | 11,30 | 3,85 | 10,21 |
| Phosphors. Bittererde | 1,16 | 2,05 | 1,05 |
| Natron, mit wenig Kochsalz | 1,20 | 3,45 | |
| Natron | . . . | . . . | 0,92 |
| Chlornatrium | . . . | . . . | 0,25 |
| Eisen-, Mangan-Oxid u. Verl. | . . . | . . . | 1,05 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

*Analysen kranker Knochen.*

1) *An Osteomalacie leidender Individuen.*

| | *Bostock.* *Rückenwirbel.* | *Proesch.* *Rückenwirbel.* | *Rippenknochen.* | *Schädel.* | *Bogner.* *Radius.* | *Femur.* | *Patella.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Knorpel | 79,75 | 74,64 | 49,77 | 65,85 | 63,42 | 69,77 | 70,60 |
| Phosphors. Kalk | 13,60 | 13,25 | 33,60 | 26,92 | 28,11 | 23,50 | 23,23 |
| „ Bittererde | 0,82 | „ | „ | 0,98 | 1,07 | 0,97 | 0,94 |
| Kohlens. Kalk | 1,13 | 5,95 | 4,60 | 5,40 | 6,35 | 5,07 | 5,03 |
| Schwefels. Kalk u. Natron | 4,70 | 0,90 | 0,40 | „ | „ | „ | „ |
| Fett | „ | 5,26 | 11,63 | „ | „ | „ | „ |
| Natr.,Eisen,Mangan | „ | „ | „ | 0,85 | 1,05 | 0,69 | 0,64 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

| | *Marchand.* *Rückenwirbel.* | *Radius* | *Femur.* | *Sternum.* |
|---|---|---|---|---|
| Knorpel | 75,22 | 71,26 | 72,20 | 61,20 |
| Fett | 6,12 | 7,50 | 7,20 | 9,34 |
| Phosphorsaurer Kalk | 12,56 | 15,11 | 14,78 | 21,35 |
| „ Bittererde | 0,92 | 0,78 | 0,80 | 0,72 |
| Kohlensaurer Kalk | 3,20 | 3,15 | 3,00 | 3,70 |
| Schwefels. Kalk, schwfs.Natr. | 0,98 | 1,00 | 1,02 | 1,68 |
| Fluorcalc., Chlornatr., Eisen, Verlust | 1,00 | 1,20 | 1,60 | 2,01 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

2) *An Arthritis leidender Individuen.*

| | *Oberschenkelkn.* | *Vorderarmkn.* |
|---|---|---|
| Thierische Substanz | 46,82 | 45,96 |
| Phosphors. Kalkerde | 42,12 | 43,18 |
| Kohlens. Kalkerde | 8,24 | 8,50 |
| Phosphors. Bittererde | 1,01 | 0,99 |
| Fluorcalcium, Natron, Chlornatr. u. Verlust | 2,31 | 1,37 |
| | 100,00 | 100,00 |

3) *Concretion am Oberschenkelknochen eines rhachitischen Kindes.*

| | *Marchand.* |
|---|---|
| Harnsaures Natron | 34,20 |
| „ Kalk | 2,12 |
| Kohlens. Ammoniak | 7,86 |
| Chlornatrium | 14,12 |
| Wasser | 6,80 |
| Thierische Substanz | 32,53 |
| Verlust | 2,37 |
| | 100,00 |

*Pyropin* nennt *R. D. Thomson* eine schön rubinrothe Substanz, die von ihm in dem verwesenden Theil des Stofszahnes eines Elephanten aufgefunden wurde: Es ist unlöslich in Wasser, wird aber darin weich; es liefert 0,52 pCt. einer rothen Asche und enthält nach 2 Analysen 53,33—53,50 Kohlenstoff, 7,52—7,66 Wasserstoff, 39,15—38,84 Stickstoff, Sauerstoff etc.

*Verhältnifs der anorgan. Bestandtheile zu den organischen in den Knochen der Thiere.*

| | *Sebastian.* | |
|---|---|---|
| | Unorg. Best. | Organ. Best. |
| Röhrenknochen der Lacerta ignana | 60,0 | 40,0 |
| Rippen des Phyton | 50,0 | 50,0 |
| Schale der Landschildkröte | 57,5 | 42,5 |
| Opercula des Schellfisches | 60,0 | 40,0 |
| Furcula einer Ente | 55,0 | 45,0 |
| Penisknochen einer Phoca | 61,6 | 38,4 |
| „ v. Trichecus rosmarus | 56,3 | 43,7 |
| Spiralfortsatz eines Delphins | 60,0 | 40,0 |

*Verhältnifs des phosphors. Kalks zum kohlensauren, nach Barros.*

| | *Phosphors. Kalk.* | *Kohlens. Kalk.* | *Auf 100 Th. phosphors. Kalk.* |
|---|---|---|---|
| Löwenknochen | 95,0 | 2,5 | 2,03 |
| Schaaf | 80,0 | 19,3 | 24,12 |
| Huhn | 88,9 | 10,4 | 11,70 |
| Frosch | 95,2 | 2,4 | 5,76 |
| Fisch | 91,9 | 5,3 | 2,52 |

*Analysen von Fischknochen.*

| | Chevreul. Schädelkn. des Kabeljau. | Dumenil. Hecht-knochen. | Marchand. Rückenwirbel v. Squalus cornubicus | Marchand. Kopfkn. eines grofs. Rochens. |
|---|---|---|---|---|
| Thierische Substanz. | 43,94 | 37,36 | 57,07 | 78,46 |
| Phosphors. Kalk | 47,96 | 55,26 | 32,46 | 14,20 |
| Schwefels Kalk | . . . . | . . . | 1,87 | 0,83 |
| Kohlens. Kalk | 5,50 | 6,16 | 2,57 | 2,61 |
| Phosphors. Bittererde | 2,00 | . . . | 1,03 | „ |
| Schwefels. Natron | . . . . | . . . | 0,80 | 0,70 |
| Natron mit Chlornatr. | 0,60 | 1,22 | 3,00 | $Cl_2Na$ 2,46 |
| Fluorcalcium, Kieselerde, Thonerde, Eisen u. Verlust | . . . . | | 1,20 | |
| Fluorcalcium, phosphors. Bittererde u. Verlust | . . . . | . . . | . . . | 0,74 |
| | 100,00 | 100.00 | 100,00 | 100,00 |

## *Die Galle.*

Die in der Gallenblase der Thiere abgesonderte, unter dem Namen *Galle* allgemein bekannte Flüssigkeit besitzt eine schwach alkalische Reaction und eine dickliche, ölartige Beschaffenheit, von einer rein goldgelben oder grünlichgelben Farbe, die an der Luft dunkler wird, sie mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer wie Seifenwasser schäumenden Flüssigkeit, und besitzt einen sehr bittern, hintennach süfslichen, lange anhaltenden Geschmack. Im Wasserbade eingetrocknete Galle löst sich leicht in Alkohol mit schmutzig dunkelgrüner, in durchfallendem Lichte rother Farbe, unter Zurücklassung einer im Wasser gallertartig aufquellenden stickstoffreichen Substanz (Gallenblasenschleim) auf. Die Galle läfst sich vollkommen farblos erhalten, wenn sie in ihrer alkoholischen Auflösung mit Beinschwarz digerirt wird, sie kann ferner durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von dem Farbstoff, der mit Baryt eine unlösliche Verbindung bildet (*Berzelius*), befreit werden, sie enthält Cholsterin, von dem sie leicht befreit wird, wenn eine mit Thierkohle entfärbte concentrirte Lösung derselben in Alkohol mit ihrem doppelten Volumen Aether gemischt wird, wodurch die Galle, die in Aether nicht löslich ist, sich in der Form eines dicken Syrups abscheidet; das Cholsterin bleibt im Aether gelöst, es kristallisirt daraus beim Verdunsten in schneeweifsen Blättchen.

Die von dem Farbstoff und durch wiederholte Behandlung mit Aether von Fett befreite Galle liefert eingetrocknet eine dem arabischen Gummi ähnliche, feste, pulverisirbare Masse, die ohne alle Trübung und ohne Rückstand wieder in Wasser und wasserfreiem Alkohol löslich ist; aus ihrer wässrigen Auflösung wird sie durch Sättigung derselben mit Kalihydrat in Gestalt eines dicken Syrups von Terpentinconsistenz abgeschieden. Essigsäure und Oxalsäure bringen in der wässrigen Auflösung keine Veränderung hervor, durch Zusatz von Mineralsäuren hingegen entsteht entweder sogleich, oder bei längerem Stehen eine milchige Trübung, und es scheidet sich eine syrupähnliche Flüssigkeit ab; ein Theil der Mineralsäure findet sich mit Natron verbunden. Essigsaures Bleioxid und salpetersaures Silberoxid fällen die Lösung der nach obigem Verfahren gereinigten Galle. Eine Auflösung von gereinigter Galle wird durch Zusatz von dreifachbasisch-essigsaurem Bleioxid *vollständig* niedergeschlagen, so dafs nur eine der etwas löslichen Bleiverbindung entsprechende Menge organischer Substanz in Lösung bleibt, ein Ueberschufs des essigsauren Bleisalzes löst einen Theil des Niederschlages wieder auf (*Enderlin*, J. L.). Bis auf eine gewisse Menge Chlorblei und phosphorsaures Bleioxid ist dieser Niederschlag in Alkohol löslich. Eine wässrige Auflösung von Galle wird durch

neutrales essigsaures Bleioxid sogleich gefällt, während die Flüssigkeit eine stark saure Reaction annimmt; eine mit Essigsäure versetzte Auflösung von Galle wird durch essigsaures Bleioxid nicht gefällt; die bei der Fällung der Galle mit dem neutralen Bleisalz freiwerdende Säure hindert demnach die weitere Fällung durch dasselbe Salz; wird die Säure durch ein Alkali genau neutralisirt, so entsteht durch das neutrale Salz ein neuer Niederschlag und die Flüssigkeit wird wieder sauer; basisch essigsaures Bleioxid bringt aus dem nämlichen Grunde einen neuen Niederschlag in der Gallenlösung hervor, welche durch das neutrale Salz ausgefällt worden war. Hat man eine wässrige Auflösung von Galle durch Bleizucker gefällt, so bleibt beim weiteren Zusatz von Bleiessig ein grofser Theil der Galle in dem überschüssigen Bleizucker gelöst und kann durch Bleisalze nicht weiter daraus niedergeschlagen werden. Das bei Anwendung von Bleizucker und Bleiessig in der Lösung bleibende wurde von *L. Gmelin* und *Berzelius* als eine besondere Substanz angesehen und als Gallenzucker oder Bilin beschrieben, obwohl es nichts anderes als reine, unter diesen Umständen nicht weiter fällbare Galle ist.

Die rohe Galle hinterlässt nach dem Auflösen in Alkohol kein kohlensaures Natron (dem die alkalische Reaction also nicht zuzuschreiben ist). Die in Alkohol gelöste und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete, rohe Galle hinterlässt nach dem Glühen einen mit Säuren stark aufbrausenden weifsen oder schwach gelblichen Rückstand, welcher der Hauptmasse nach aus kohlensaurem Natron besteht; er enthält übrigens Spuren von Eisen (*Enderlin*), phosphorsaurem Natron (*Thenard, Enderlin*) und Kochsalz. Mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht, beträgt dieser Rückstand 16,5 pCt. von dem Gewichte der Galle (*Demarçay*). Die von Fett und Farbstoff (durch Baryt) befreite Galle liefert nach der Calcination 11,7 Asche, welche aus 11,16 kohlensaurem Natron [sowie aus nachweisbaren Mengen von Kali (*Enderlin*)] und 0,54 Kochsalz besteht. (*Kemp*). Die Zusammensetzung der vom Farbstoff und den fetten Säuren gereinigten Galle ist:

| | *Kemp.* | | | *Enderlin.* | *Theyer* u. *Schlosser.* | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 58,46 | 58,46 | 59,9 | 58,28 | 58,00 | 58,49 | 59,48 |
| Wasserstoff | 8,30 | 8,81 | 8,9 | 9,20 | 8,09 | 8,48 | 8,47 |
| Stickstoff | 3,70 | 25,76 | | | | | |
| Sauerstoff | 22,64 | | | | | | |
| Natron | 6,53 | 6,53 | | | | | |
| Kochsalz | 0,37 | 0,54 | | | | | |

Nach Abzug der fixen Bestandtheile erhält man für die Zusammensetzung des mit dem Natron verbundenen Körpers:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 63,7 |
| Wasserstoff | 8,9 |
| Stickstoff | 3,9 |
| Sauerstoff | 23,5 |

Nimmt man an, dafs das Natron als neutrales kohlensaures Natron nach der Verbrennung zurückbleibt, so enthalten 100 Theile reine Galle 64,9 Kohlenstoff.

Aus der obigen Zusammensetzung der Galle geht hervor, dafs sie die Natronverbindung eines stickstoffhaltigen Körpers ist, den man allen Grund hat, zur Classe der Säuren zu rechnen, da ihm die Fähigkeit zukommt, das Natron zu neutralisiren. Die kleinste Menge von Essigsäure reicht hin, um die schwach alkalische Reaction, die sie gewöhnlich besitzt, aufzuheben, in vielen Fällen reagirt sie nicht alkalisch. Zur Darstellung der in der Galle enthaltenen Säure, die wir mit *Gallensäure* bezeichnen, verfährt man am besten auf folgende Weise.

## *Gallensäure.*

In einer Auflösung von 8 Theilen trockner gereinigter Galle in Alkohol löst man in der Wärme 1 Theil verwitterter Oxalsäure auf, erhitzt zum Sieden und läfst die Mischung 10—12 Stunden ruhig stehen. Bei der Auflösung der Oxalsäure scheidet sich sogleich ein weifser Brei von oxalsaurem Natron in feinen Kristallen ab, dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. Sobald sich nichts Kristallinisches mehr absetzt, filtrirt man die Flüssigkeit ab, verdünnt sie mit etwas Wasser und digerirt sie mit kohlensaurem Bleioxid, bis alle Reaction auf Oxalsäure verschwunden ist. Einen Bleigehalt entfernt man durch etwas Schwefelwasserstoff und dampft sodann im Wasserbade zur Trockne ab. Man erhält den nämlichen Körper, wenn die Galle in wasserfreiem Alkohol gelöst und bei Verminderung aller Erhitzung mit trocknem salzsaurem Gas gesättigt wird. Alles Natron der Galle kann man als völlig ausgeschieden betrachten, wenn durch Vermischung mit Aether kein kristallinischer Niederschlag mehr entsteht. Nach der Trennung von Kochsalz entfernt man den gröfsten Theil der Salzsäure durch Abdampfen im Wasserbade, setzt etwas Wasser zu, wo sich zwei Schichten bilden, eine wässrige, durch Salzsäure sehr saure, und ein harzartiger weicher Absatz von Gallensäure, die in der verdünnten Mineralsäure nicht löslich ist. Man löst diesen Absatz in Alkohol und setzt der Auflösung nach und nach so lange feingeriebenes Bleioxid hinzu, bis die Flüssigkeit einen schwachen Bleigehalt zeigt, den man mit Schwefelwasserstoff entfernt.

Man kann auch zur Darstellung der Gallensäure die gereinigte Galle mit Bleiessig niederschlagen, nach dem Auswaschen den harzartigen Niederschlag mit etwas kohlensaurem Natron zersetzen und aus dem gebildeten, gallensauren Natron die Gallensäure durch überschüssig zugesetzte Schwefelsäure fällen. Durch Kneten mit verdünnter Schwefelsäure entfernt man alles anhängende schwefelsaure Natron, löst sodann den harzartigen Absatz in reinem Wasser, setzt kohlensaures Bleioxid zur Hinwegnahme der Schwefelsäure hinzu, und scheidet das in Lösung übergegangene Bleioxid durch Schwefelwasserstoff ab. (*Berzelius*). *Demarçay* wäscht den Bleiniederschlag sorgfältig aus, löst ihn in Alkohol und zersetzt ihn in dieser Auflösung durch Schwefelwasserstoff, filtrirt das Schwefelblei ab und dampft die rückbleibende Flüssigkeit zur Trockne ab.

Man kann auch nach *Demarçay* den Alkoholextract der Galle in 100 Theilen Wasser lösen und unter Zusatz von 2 Theilen Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wasser verdünnt ist, im Wasserbade abdampfen, bis sich nach einigen Stunden Oeltropfen auf der Oberfläche zeigen, worauf man sie erkalten läfst. Die Gallensäure scheidet sich in Gestalt einer zähen Flüssigkeit ab, welche die Consistenz von Terpentin besitzt. Man nimmt die auf der Oberfläche schwimmende, gestandene Masse, welche ein Gemenge von Cholsterin, Margarinsäure und Oelsäure ist, und fährt mit dem Abdampfen der sauren, wässrigen Flüssigkeit fort, wo sich, wenn man von Zeit zu Zeit erkalten läfst, neue Quantitäten Gallensäure abscheiden. Man fährt auf diese Weise fort, bis die Flüssigkeit bis auf $1/4$ ihres ursprünglichen Volums gebracht ist, sammelt die abgeschiedene Säure, wäscht sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure aus und reinigt sie von der anhängenden Schwefelsäure, wie oben angegeben ist.

Nach *Theyer* und *Schlosser* fällt man die reine Galle mit Bleiessig, erhitzt den Niederschlag mit Wasser zum Sieden und setzt allmälig verdünnte Schwefelsäure zu, bis der Niederschlag seine pflasterartige Beschaffenheit verloren hat. Man filtrirt jetzt die Flüssigkeit und scheidet das in Lösung gebliebene Bleioxid durch Schwefelwasserstoff.

Die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte Gallensäure mufs zur Entfernung der eingemengten fetten Säuren in sehr wenig Alkohol gelöst und daraus durch Zusatz von Aether, welcher die fetten Säuren in Auflösung behält, gefällt werden. Im Wasserbade oder im luftleeren

Raume über Schwefelsäure getrocknet, ist die aus farbstofffreier Galle dargestellte Gallensäure farblos oder sehr schwach gelblich, von dem Ansehen von Gummi, leicht pulverisirbar, von harzartiger Beschaffenheit, das Pulver zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an, und backt zusammen, sie ist sehr bitter, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether, sehr leicht und in allen Verhältnissen im Wasser. Die Auflösungen besitzen eine stark saure Reaction; die wässrige verdünnte Auflösung bleibt nach mehrtägigem Stehen klar und farblos, sie wird durch Zusatz von Essigsäure nicht gefällt; Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bringt darin eine milchige Trübung hervor, und es setzt sich auf den Wänden des Gefäfses die aufgelöste Säure in durchsichtigen ölartigen Tropfen ab; ein Ueberschufs von Salz- und Schwefelsäure macht die Trübung augenblicklich wieder verschwinden. Der Niederschlag, der in einer wässrigen Lösung durch Mineralsäuren entsteht, löst sich leicht und vollkommen in reinem Wasser.

Die Gallensäure ist nicht flüchtig, auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie, bläht sich auf, brennt mit stark rufsender Flamme, hinterläfst eine voluminöse Kohle, welche, wenn sie frei von allen alkalischen Basen ist, ohne allen Rückstand verbrennt. Die mit Schwefelsäure nach dem Verfahren von *Demarçay* dargestellte Säure hinterläfst einen stark alkalischen Rückstand. Wenn die Säure eine alkalische Asche nach dem Verbrennen hinterläfst, so enthält sie unzersetzte Galle, welche, wenn sie durch Digestion mit Bleioxid von der freien Säure befreit ist, in Auflösung bleibt. Je unvollkommener die Abscheidung des Natrons war, desto mehr Galle bleibt in diesem Fall in der Flüssigkeit zurück. Dafs das in Lösung Bleibende wirklich Galle ist, erkennt man leicht daran, dafs sie durch verdünnte Schwefelsäure ganz die nämlichen Produkte liefert, wie die Galle selbst, dafs sie durch basisch essigsaures Blei gefällt wird, und nach der Calcination kohlensaures Natron hinterläfst.

*Demarçay* und *Dumas* haben durch die Analyse der nicht völlig von allen alkalischen Basen befreiten Gallensäure folgende Resultate erhalten (der Stickstoff als Gas bestimmt):

| | I. | II. | III. | *Dumas.* |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 63,818 | 63,707 | 63,568 | 63,5 |
| Wasserstoff | 9,054 | 8,821 | 8,854 | 9,3 |
| Stickstoff | 3,349 | 3,255 | | 3,3 |
| Sauerstoff | 23,779 | 24,217 | | 23,9 |

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, welche *Kemp, Theyer, Schlosser* und *Enderlin* durch die Analyse der reinen Galle, deren Stickstoffgehalt sie als Ammoniak bestimmten, erhielten, so läfst sich nicht der geringste Zweifel darüber hegen, dafs die Gallensäure (Choleinsäure, Bilifellinsäure) der Ochsengalle eine Materie von ganz constanter Zusammensetzung ist, denn die Analysen wurden mit Galle und Gallensäure in ganz verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Gegenden angestellt, dafs ferner die Gallensäure die nämlichen Elemente (bis auf den nach einer unvollkommenen Methode bestimmten Stickstoff und eine an die Stelle des Natrons getretene Menge Wasser) in demselben Verhältnifs enthält, wie die organische Verbindung in der Galle selbst.

Behandelt man, wie in der erstbeschriebenen Methode angegeben, eine alkoholische Auflösung von reiner Galle mit verwitterter Oxalsäure, filtrirt das abgesetzte oxalsaure Natron ab und sättigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, so erhält man ein schwach sauer reagirendes Kalksalz der Gallensäure, aus welchem sich durch Zusatz von kohlensaurem Natron aller Kalk abscheidet, während gallensaures Natron in Auflösnng bleibt. Schlägt man gereinigte Galle mit Bleiessig nieder, löst zur Abscheidung des beigemischten Chlorbleis und phosphorsau-

ren Bleioxids den harzartigen Niederschlag in Alkohol auf, dampft zur Trockne ab und digerirt das gallensaure Bleioxid mit kohlensaurem Natron, so erhält man ebenfalls gallensaures Natron. Wird diese Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in absolutem Weingeist gelöst, so bleibt der Ueberschufs von kohlensaurem Natron zurück, das gallensaure Natron löst sich auf; in trocknem Zustande ist dieses Natronsalz von dem Ansehn eines farblosen Gummis, oder eines schwach gelblichen Kolophoniums, und besitzt alle Eigenschaften der reinen Galle, es reagirt äufserst schwach alkalisch, giebt mit Essigsäure und essigsaurem Bleioxid versetzt, keinen Niederschlag; mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxid vermischt, entsteht ein weifser harzartiger Niederschlag, nach dessen Absonderung die Flüssigkeit eine saure Reaction besitzt, Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxid bewirkt jetzt einen neuen harzartigen Niederschlag. In Alkohol gelöst, wird durch eine weingeistige Auflösung von Bleizucker oder Bleiessig kein Niederschlag in dem gallensauren Natron hervorgebracht. Mit salpetersaurem Silberoxid entsteht ein weifser, in heifsem Wasser löslicher Niederschlag, durch Sättigen der wässrigen Lösung mit Kalihydrat wird gallensaures Natron in Gestalt einer Flüssigkeit von Terpentinconsistenz daraus abgeschieden. Durch verdünnte Mineralsäure entsteht eine Trübung und es setzen sich ölartige Tropfen ab, die bei Ueberschufs von Säure wieder verschwindet; der einzige Unterschied dieses Salzes und der Galle beruht darauf, dafs die letztere in der Kälte durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren nicht getrübt wird, und erst bei gelinder Digestion Gallensäure absetzt, die übrigens in beiden Fällen einerlei Eigenschaften zeigt. Das aus dem basisch gallensauren Bleioxid durch Behandlung desselben mit kohlensaurem Natron nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte gallensaure Natron besteht nach *Theyer* & *Schlosser* aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 59,15 | — | 60,12 |
| Wasserstoff | 8,6 | — | 8,64 |
| Stickstoff | 3,33 | | |
| Sauerstoff | 21,97 | | |
| Natron | 6,95 | | |

Diese Analysen lassen sich als die strengsten Beweise für die Ansicht betrachten, dafs der mit dem Bleioxide in dem Bleisalz verbundene Körper bis auf das Natron alle Elemente in dem nämlichen Verhältnifs, wie die Galle enthält. Es ist Galle, in welcher das Natron vertreten ist durch nahe die doppelte Quantität Bleioxid. (*Theyer* & *Schlosser*). Es kann nach diesem Verhalten nicht bezweifelt werden, dafs die Galle die Natronverbindung einer organischen Säure ist, die von der Basis abscheidbar und wieder mit Natron zu einem der Galle vollkommen gleichen Salze verbindbar ist.

*Saures gallensaures Natron. Gallenstoff*, nach *Berzelius* älterer, *Bilifellinsäure* mit einem Ueberschufs von Bilin nach seiner neuesten Ansicht. Befreit man eine Auflösung von Galle in absolutem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von dem Farbstoff, filtrirt sodann ab, und setzt der klaren Flüssigkeit Schwefelsäure zu, so scheidet sich der überschüssige Baryt, so wie schwefelsaures Natron aus. Wird die freie Schwefelsäure durch etwas kohlensaures Bleioxid und das hierbei gelöste Bleioxid durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt eine geruchlose, kaum gelbliche Masse, von dem Geschmack der Galle, die durch Behandlung mit Aether von den eingemengten fetten Säuren befreit werden kann. Sie zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich leicht und in allen Verhältnissen in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether; die wässrige Auflösung röthet Lackmus. (*Berzelius*). Nach der Calcination hinterläfst sie unter allen Umständen eine stark alkalische Asche. Wird die alkoholische Auflösung der reinen Galle genau nach der Vorschrift von *Berzelius* durch Schwefelsäure von den da-

durch fällbaren Basen befreit, sodann mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, so löst dieser eine Natronverbindung auf, welche in ihren Eigenschaften identisch mit der reinen Galle ist; ihre Auflösung wird durch Essigsäure und überschüssige Salzsäure nicht getrübt; sie liefert 11,5 Asche, welche 11,13 kohlensaures Natron und 0,37 Kochsalz enthält.

Durch die Elementaranalyse wurden erhalte (*Kemp*):

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 58,80 — 60,38 |
| Wasserstoff | 8,51 — 8,74 |
| Stickstoff | 3,40 — 3,74 |
| Sauerstoff, Natron, Kochsalz | 29,29 — 27,14 |

Die Zahlen in den obigen Analysen beweisen, dafs die reine Galle durch ihre Behandlung mit Schwefelsäure keine andere Veränderung erfährt, als dafs ein Theil der Basis abgeschieden wird. Mit Natron wieder verbunden, wird die ursprüngliche Zusammensetzung wiederhergestellt.

Behandelt man die wässrige Auflösung des nach *Berzelius* dargestellten sauren gallensauren Natrons mit Bleioxid, so bäckt diefs pflasterartig zusammen, die frei vorhandene Säure verbindet sich mit dem Bleioxid, während neutrales gallensaures Natron, nämlich Galle mit allen ihren Eigenschaften gelöst bleibt; diefs geht daraus hervor, dafs basisch essigsaures Bleioxid alle bitterschmeckende Substanz vollständig daraus fällt. *Berzelius*, dem die Eigenschaft der reinen Galle durch Bleiessig aus der wässrigen Auflösung ausgefällt zu werden unbekannt war, hielt den in Lösung bleibenden Körper für eine eigenthümliche Substanz, die er mit Bilin bezeichnet, allein dieses Bilin besitzt keine Eigenschaft, die es von der reinen Galle unterscheidet. (*Enderlin*).

Durch die Einwirkung starker Mineralsäuren erleidet der mit dem Natron verbundene organische Körper, den wir mit Gallensäure bezeichnet haben, eine vollständige Metamorphose; es entsteht hierbei *Choloidinsäure*, die sich unauflöslich abscheidet, und es bleibt in der sauren Flüssigkeit *Ammoniak* und *Taurin* gelöst.

*Gallensaures Bleioxid, basisches.* Der durch Bleiessig in gereinigter Galle entstehende weifse Niederschlag bäckt harzartig in gelinder Wärme zusammen und läfst sich in warmem Wasser wie ein Pflaster malaxiren. Bei Auflösung in Alkohol bleibt phosphorsaures Bleioxid und Chlorblei zurück. Die hiervon befreite Bleiverbindung enthält nach der Analyse von *Theyer & Schlosser:*

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,78 | 40,28 |
| Wasserstoff | 5,92 | 5,75 |
| Stickstoff | 1,92 | |
| Sauerstoff | 15,24 | |
| Bleioxid | 30,14 | |

Das gallensaure Bleioxid wird durch verdünnte Schwefelsäure, so wie durch Schwefelwasserstoff leicht zerlegt, die an das Wasser tretende Gallensäure hindert die Abscheidung des Schwefelbleis, sie erfolgt übrigens leicht durch Zusatz von etwas Weingeist. (*Theyer & Schlosser*).

*Choloidinsäure.* Löst man 1 Th. reine Galle in 5—6 Theilen mäfsig starker Salzsäure und erhält die Auflösung mehrere Stunden lang im Sieden, so erfolgt eine Zersetzung der Gallensäure; beim Erkalten scheidet sich eine feste harzartige Masse ab, welche unlöslich im Wasser ist und durch Behandlung mit heifsem Wasser leicht von der anhängenden Salzsäure befreit werden kann. Einen Fettgehalt entfernt man durch Auflösung in Alkohol, Vermischung mit Aether und Zusatz von Wasser, wo

der sich abscheidende Aether das Fett gelöst behält. Nach der Scheidung des Aethers dampft man ab und wäscht den Rückstand wiederholt mit Wasser.

Dieser Rückstand ist die Substanz, welche *Demarçay* mit Choloidinsäure bezeichnet; er besitzt das Ansehen eines gelben oder braunen Peches, wird weich und knetbar in der Wärme der Hand, wird erst über 100° vollkommen flüssig, löst sich leicht selbst in schwachem Alkohol, nicht in Aether und sehr wenig in Wasser; die weingeistige Auflösung schmeckt sehr bitter, besitzt eine sehr stark saure Reaction und zerlegt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen; ihre Verbindungen mit Alkalien sind leicht löslich, die Choloidinsäure wird daraus durch alle Säuren niedergeschlagen. Die Choloidinsäure ist stickstofffrei. Nach der von *Demarçay* angestellten Analyse enthält sie *):

| | I. | II. | III. | *Dumas.* |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73,522 | 73,301 | 73,156 | 73,3 |
| Wasserstoff | 9,577 | 9,511 | 9,477 | 9,7 |
| Sauerstoff | 26,901 | 27,188 | 27,367 | 27,0 |

Die Verbindungen der Choloidinsäure mit Zinkoxid, Mangan-, Eisenoxidul, Blei- und Silberoxid bilden flockige Niederschläge, die beim Erhitzen körnig und bei 80° weich werden.

*Taurin* (von *L. Gmelin* entdeckt), Formel $C_4N_2H_{14}O_{10}$. (*Demarçay, Dumas*). Dieser Körper ist neben Salmiak und Kochsalz in der sauren Flüssigkeit enthalten, aus der sich die Choloidinsäure abgesetzt hat. Durch Abdampfen derselben kristallisirt der gröfste Theil des Kochsalzes heraus, und es scheidet sich das Taurin leicht ab, wenn man die letzten Mutterlaugen mit ihrem 4—5fachen Volumen Alkohol mischt und ruhig stehen läfst. Beim Zusatz von Alkohol scheidet sich gewöhnlich das Taurin in Gestalt eines Breies von feinen kristallinischen Nadeln ab, die man mit Weingeist auswäscht und durch mehrmalige Kristallisation aus Wasser reinigt.

Das Taurin stellt wasserhelle, grofse vierseitige Säulen mit Abstumpfung der schärferen Kanten zu sechsseitigen Säulen dar, welche schwerer wie Wasser, leichter wie Vitriolöl sind, zwischen den Zähnen krachen, geruchlos, von frischem, weder süfsem noch salzigem Geschmacke, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, luftbeständig und bei 100° unveränderlich.

Bei der trocknen Destillation liefert das Taurin unter Bräunung und Aufblähen ein dickes, braunes, brenzliches Oel und wenig farblose wässrige Flüssigkeit von süfslich brenzlichem Geruch, Lackmus röthend, mit Kali Ammoniak entwickelnd und Eisenchlorid röthend (essigsaures Ammoniak? *L. Gm.*). Kommt in offnem Feuer in dicklichen Flufs, entwickelt einen dem verkohlenden Indig ähnlichen Geruch und hinterläfst eine schwammige, leicht verbrennliche Kohle. Die Auflösung des Taurins in Vitriolöl läfst sich bis zum Sieden ohne Zersetzung und Schwärzen entwickeln; es ist nicht zersetzbar durch Kochen mit starker Salpetersäure.

Das Taurin löst sich in $15\frac{1}{2}$ Wasser bei 15°, leichter in heifsem, nicht in Alkohol; in 513 Theilen Weingeist von 36° B. bei 12°, etwas mehr in letzterem in der Wärme.

Die wässrige Auflösung zeigt keine Art von Wirkung auf Metallsalze, Kali und Kalk entwickeln daraus kein Ammoniak.

Das Taurin enthält die Elemente des sauren oxalsauren Ammoniaks $2C_2O_3, N_2H_8O + 3Aq$.

---

*) Die von *Demarçay* analysirte Choloidinsäure enthielt etwas Kochsalz.

*Verhalten der Galle gegen Alkalien.* Aus einer Auflösung von Ochsengalle in Wasser scheidet sich beim Zusatz von Kalihydrat alle Galle in der Form eines Syrups auf der Oberfläche ab, ein Verhalten, in welchem die Galle mit den Seifen Aehnlichkeit hat.

*Cholinsäure.* Wird in einer Silberschale ein Theil Galle mit 2—3 Theilen Kalihydrat unter öfterem Zusatz von kleinen Quantitäten Wasser, so lange im Schmelzen erhalten, als man noch eine Entwicklung von Ammoniak wahrnimmt, der Ueberschufs von Kali durch Wasser (Zusatz von wenig Wasser bildet eine Lauge, in der sich die gebildete Seife nicht löst) hinweggenommen, die entstandene weiche seifenartige Masse in Wasser gelöst und mit Essigsäure vermischt, so wird die Flüssigkeit milchähnlich trübe und es scheidet sich bei ruhigem Stehen ein harzartiger, fester, grauweifser, zerreiblicher Körper ab, der sehr häufig in dem Wasser selbst eine kristallinische Beschaffenheit annimmt. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen getrocknet und mit Aether digerirt, welcher die Cholinsäure leicht löst. Man setzt dem Aether etwas Alkohol zu und läfst langsam an der Luft verdunsten, wo sich die Cholinsäure in schönen grofsen durchsichtigen Tetraedern oder in feinen Nadeln absetzt, die man durch neue Kristallisationen ganz farblos erhält.

Die Kristalle verlieren an der Luft ihre Durchsichtigkeit und werden matt und unklar, sie sind in Alkohol und Aether leicht, in Wasser sehr schwierig löslich. Die Auflösungen röthen Lackmus, zerlegen die kohlensauren Alkalien mit Aufbrausen, und besitzen einen bittern Geschmack. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich die Cholinsäure und verbrennt wie eine fette Säure unter Zurücklassung eines beträchtlichen kohligen Rückstandes; die Säure ist nicht flüchtig und liefert bei der trocknen Destillation eigenthümliche nicht näher untersuchte Produkte; sie enthält keinen Stickstoff.

Löst man die durch Schmelzen der Galle mit Kali gebildete Seife in Wasser, setzt Essigsäure zu und schüttelt diese Mischung mit dem 2—3-fachen Volumen Aether, so nimmt dieser die abgeschiedene Cholinsäure aus der wässrigen Flüssigkeit auf; beim allmäligen Verdunsten des Aethers setzt sie sich daraus in Kristallen ab. Man kann diefs als ein Mittel benutzen, um aus der Menge des hierbei bleibenden, im Aether nicht löslichen Rückstandes den Fortgang der Verwandlung der Choleinsäure in Cholinsäure bei der Darstellung der letztern zu prüfen.

Die Cholinsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche neutrale und saure Salze, mit den andern Metalloxiden schwerlösliche Verbindungen. Sie sind sehr wenig untersucht. Verdünnte Auflösungen von salpetersaurem Silberoxid, Baryt und Kalk werden durch lösliche cholinsaure Alkalien nicht niedergeschlagen.

Nach *Dumas* Analyse enthalten 100 Theile Cholinsäure:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 68,5 |
| Wasserstoff | 9,7 |
| Sauerstoff | 21,8 |

Wenn man, gestützt auf die Analyse der Galle von *Kemp*, *Enderlin*, *Theyer & Schlosser*, und der Choleinsäure, so wie ihrer Zersetzungsprodukte durch Säuren und Alkalien, eine Entwicklung dieser Metamorphosen versucht, so erhält man als den nächsten Ausdruck der Zusammensetzung der Gallensäure die Formel $C_{76} H_{132} N_4 O_{22}$. Zieht man von dieser Formel die Elemente ab von Taurin $C_4 H_{14} N_2 O_{10}$ und Ammoniak $H_6 N_2$

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_{14} N_2 O_{10} \\ H_6 N_2 \end{matrix}\right\} = C_4 H_{20} N_4 O_{10}$$

so gelangt man zur Formel der Choloidinsäure $C_{72} H_{112} O_{12}$.

Werden von den Elementen der Choleinsäure die Elemente von 2 At. Kohlensäure und 2 Aeq. Ammoniak hinweggenommen, so bleibt eine Formel, welche mit der Zusammensetzung der Cholinsäure sehr nahe überein-

stimmt. Hiernach berechnet, wäre die theoretische Zusammensetzung dieser Körper folgende:

| | Gallensäure. | Choloidinsäure. | Cholinsäure. |
|---|---|---|---|
| | $C_{76} H_{152} N_4 O_{22}$. | $C_{72} H_{112} O_{12}$. | $C_{74} H_{120} O_{18}$. |
| Kohlenstoff | 63,24 | 74,4 | 68,9 |
| Wasserstoff | [illegible],97 | 9,4 | 9,2 |
| Stickstoff | 3,86 | 0,0 | 10,0 |
| Sauerstoff | 23,95 | 16,2 | 21,9 |

Bezeichnen wir die Formel der Gallensäure mit Ch, und nehmen wir an, dafs in der Galle die doppelte Anzahl der Elemente der Gallensäure verbunden ist mit 3 At. Natron, so würde sie in 100 Theilen 6,66 pCt. Natron enthalten müssen; *Kemp* erhielt 6,53 pCt. Natron, eine Uebereinstimmung, die in dieser Art von Versuchen kaum gröfser seyn kann.

Wenn nach *Berzelius* bei der Metamorphose der reinen Galle durch Salzsäure die Einwirkung der Säure unvollständig ist, oder über den Punkt hinaus fortgesetzt wird, wo sich die Choloidinsäure abgesetzt hat, so erzeugen sich mehrere Zwischenprodukte, welche sehr unvollständig bekannt sind.

Behandelt man nämlich die durch Kochen der Salzsäure mit reiner Galle dargestellte Materie (ein Gemenge von unzersetzter Gallensäure mit Choloidinsäure) mit Weingeist von ,84 spec. Gew., so löst sich zuweilen nicht alles auf, sondern es bleibt ein harzähnlicher Körper, der sich schwierig in kochendem Alkohol löst und sich daraus in Gestalt eines weifsen erdigen Pulvers absetzt. *Berzelius* nennt diesen Körper *Dyslysin* (von δυς, schwer und λῦσις, Lösung).

Sättigt man die alkoholische Lösung (dieses Gemenges) mit Ammoniak und dampft ab, so scheidet sich während der Verdunstung eine harzartige Masse ab, von welcher noch mehr zurückbleibt, wenn die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und in Wasser wieder aufgenommen wird.

Die wässrige Lösung, die man in letzterem Fall erhält, giebt mit Salzsäure weifse Flocken, welche sich allmälig sammeln und zu einem festen Körper zusammenbacken, welcher hart und zerreiblich ist. Diese Substanz schmilzt über 100° zu einer klaren Masse, welche nach dem Erkalten hart und durchscheinend, dem Colophonium ähnlich ist; mit Wasser gekocht, wird sie darin pechartig, weich und giebt eine trübe, schwach bitter schmeckende Lösung, welche sauer reagirt. In Alkohol ist dieser Körper leicht löslich, eben so in Alkalien; ihre Verbindungen mit den Alkalien werden aus ihrer wässrigen Lösung durch kaustische oder kohlensaure Alkalien vollständig gefällt, sie sind in Alkohol löslich, mit Barytsalzen geben sie einen weifsen pflasterähnlichen Niederschlag. Diesen Körper bezeichnet *Berzelius* mit *Fellinsäure;* er scheint nichts anderes als eine Verbindung oder Gemenge des folgenden mit unveränderter Gallensäure zu seyn.

Die oben erwähnte harzartige Masse, welche nach dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der unreinen Choloidinsäure der auflösenden Wirkung des Wassers widersteht, zersetzt sich mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu weifsen leichten Flocken, welche, mit Wasser gewaschen, harzartig, in heifsem Wasser weich und knetbar werden. Eine Auflösung dieser Substanz in Alkohol giebt bei Zusatz von Kalilauge eine in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung, welche Barytsalze fällt. Der einzige Unterschied von dieser Substanz, welche *Berzelius Cholinsäure* nennt, von der vorhergehenden besteht darin, dafs sie in kohlensauren Alkalien aufquillt, ohne sich darin oder nachher in Wasser zu lösen.

Die gereinigte Galle giebt, mit Barytwasser, sowie mit Chlorbarium und Ammoniak vermischt, keinen Niederschlag, zum Beweis, dafs keiner der beiden eben beschriebenen Körper darin fertig gebildet vorhanden ist.

*Cholsäure* von *L. Gmelin*. Vertheilt man den Niederschlag, den man durch Bleizucker in der wässrigen Lösung des weingeistigen Gallenextractes erhält, in Wasser und destillirtem Essig, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff und dampft die Flüssigkeit ab, so erhält man feine Nadeln von Cholsäure, die man durch neue Kristallisationen reinigt. Aus dem abgeschiedenen Schwefelblei erhält man noch mehr davon, wenn es mit Weingeist ausgekocht, die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, von dem sich abscheidenden harzigen Körper geschieden und zur Kristallisation verdampft wird.

In gereinigtem Zustande stellt die Cholsäure feine weifse Nadeln dar, die beim Pressen zwischen Papier zu schwach seidenglänzenden Blättchen zusammenkleben, von durchdringend süfsem, etwas scharfem Geschmack. Die Kristalle lösen sich leicht in Weingeist, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, die Auflösungen röthen Lackmus. Die Kristalle schmelzen in höherer Temperatur und liefern bei der trocknen Destillation dickes braunes Oel und eine stark ammoniakalische Flüssigkeit; verbrennt an der Luft mit starkem Horngeruch; wird durch Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure in der Hitze zersetzt, löst sich in kaltem Vitriolöl ohne Farbe und wird durch Wasser daraus wieder gefällt, sie bildet mit Natron ein kristallisirbares Salz.

Nach *L. Gmelin* fällt die Cholsäure nicht den Bleizucker und mit Bleiessig giebt sie nureine Trübung; das cholsaure Ammoniak fällt nach *Fromherz* und *Gugert* nicht die Bleisalze; es ist demnach wahrscheinlich, dafs die Cholsäure nicht fertig gebildet in der Galle enthalten, sondern ein Zersetzungsprodukt der Gallensäure ist; durch ihren Stickstoffgehalt unterscheidet sie sich wesentlich von der Cholinsäure *Demarcays*.

*Berzelius* versetzte eine Auflösung des Alkoholextractes der Galle in Wasser mit kohlensaurem Kali und liefs einige Stunden lang kochen, dampfte sodann ab, bis sich durch Concentration der Flüssigkeit auf ihrer Oberfläche die (veränderte) Galle wieder abschied, gofs die farblose alkalische Flüssigkeit davon ab, löste das Abgeschiedene in Wasser und fällte mit Essigsäure, wo sich ein weifser Niederschlag absetzte, der eine glänzende, aus feinen Kristallen zusammengewebte Masse darstellte, die alle Eigenschaften von *Gmelins* Cholsäure besafsen.

*Cholansäure*. Eine durch langes Aufbewahren faul und halbflüssig gewordene Galle, mit Aether von allen darin löslichen Stoffen befreit, sodann in Alkohol gelöst und mit Barytwasser entfärbt, lieferte nach der Entfernung des Alkohols einen blafsgelben Rückstand, der sich in Wasser löste. Diese Auflösung gab, mit Essigsäure versetzt, einen pflasterartigen Niederschlag, der von kaustischem Ammoniak leicht aufgenommen wurde. Die ammoniakalische Lösung läfst, mit 100 Theilen Wasser verdünnt, nach langerem Kochen einen weifsen Niederschlag fallen. Löst man diesen Niederschlag in Ammoniak und setzt dieser Flüssigkeit Chlorbarium hinzu, so schlägt sich ein weifses unlösliches Barytsalz nieder, welches mit kohlensaurem Natron gekocht, kohlensauren Baryt und ein lösliches Natronsalz liefert. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Auflösung dieses Natronsalzes erhält man einen weifsen, flockigen, nicht zusammenbackenden Körper, welcher die Haupteigenschaften der von *Demarcay* beschriebenen Choloidinsäure besitzt. *Berzelius* nennt diese Substanz *Cholansäure*.

*Fellansäure*. Die Lösung des Ammoniaksalzes, welches durch Kochen den weifsen Niederschlag fallen liefs, giebt mit Salzsäure einen pflasterartigen Niederschlag, der, mit Aether und Wasser behandelt, ein weifses Pulver zurückläfst, was saure Eigenschaften besitzt. *Berzelius* bezeichnet diese Substanz mit *Fellansäure*. Die ausgezeichnetste Eigenschaft dieser Fellansäure ist, dafs sie mit Baryt ein Salz bildet, was in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter auflöslich ist und daraus, so wie aus heifsem Alkohol, beim Erkalten in klaren farblosen Prismen anschiefst. Die Ausdrücke *Bilinsäure*, *Fellinsäure*, *Cholinsäure*, *Fellansäure*, *Cho-*

*lansäure* beziehen sich nicht auf eigenthümliche, wohl charakterisirte Körper, sondern sind von *Berzelius* nur gewählt worden zur Bezeichnung gewisser Veränderungen, welche die organische Substanz der Galle durch Zersetzung erlitten hat.

*Gallenfarbstoff.* Die Galle ist, frisch aus dem Leibe des gesunden Thiers genommen, goldgelb, und wird an der Luft beim Abdampfen schmutziggrün. Eine gelbe Galle, mit Salzsäure versetzt, wird an der Luft sehr rasch dunkelgrün. Hundegalle bleibt bei Berührung mit Salzsäure, bei Luftabschlufs braungelb, bei Sauerstoffzutritt absorbirt die Flüssigkeit ihr halbes Volumen Sauerstoff und wird grün. (*L. Gmelin*). Versetzt man eine Auflösung von Galle in Alkohol mit Chlorbarium, so entsteht ein schmutzig dunkelgrüner Niederschlag, der an Salzsäure Baryt abgiebt, während der Farbstoff zurückbleibt; von diesem löst sich ein Theil in Alkohol mit grünbrauner Farbe, ein anderer bleibt ungelöst. (*Berzelius*). Die gelbgrüne oder schmutziggrüne Substanz, von welcher die Farbe der Galle abhängig ist, läfst sich, wie schon erwähnt, durch einfache Behandlung mit Knochenkohle hinwegnehmen, zum Beweis, dafs sie zur Zusammensetzung der Natronverbindung nicht gehört.

Ein Gallenstein von einem Ochsen, der zum grofsen Theil aus Gallenfarbstoff bestand, hinterliefs nach dem Auskochen mit Aether und Alkohol ein hellrothbraunes Pulver, das sich in kaustischem Kali mit hellgelber Farbe löste, die an der Luft grünlichbraun wurde. Diese Auflösung gibt mit Salzsäure einen dunkelgrünen Niederschlag, der jetzt in Ammoniak leicht löslich ist, eine Eigenschaft, die der Gallenfarbstoff vor der Behandlung mit kaustischem Alkali nur in einem sehr geringen Grade besitzt. Salpetersäure der alkalischen Auflösung im Ueberschufs zugesetzt, bringt eine für den Gallenfarbstoff charakteristische Erscheinung hervor; die Flüssigkeit wird nämlich zuerst grün, dann blau, violett, roth und nach einiger Zeit gelb, ohne etwas abzusetzen. Diese Reaction zeigt sich in gleicher Weise mit Blutwasser, Chylus, Serum, Urin, wenn sie in der Krankheit der Gelbsucht eine gelbe Farbe angenommen haben.

*Gallensteine.* Die in der Gallenblase sich findenden Concretionen bestehen aus Gallenfarbstoff oder aus Cholsterin; die letzteren sind leicht erkennbar an ihrer concentrisch-kristallinischen Beschaffenheit und ihrer Schmelzbarkeit.

*Lithofellinsäure.* Von *Göbel* entdeckt. Unter dem Namen Bezoar orientale war früher eine Concretion als Arzneimittel im Gebrauch, welche nach der gewöhnlichen Ansicht zuweilen in dem Magen gewisser Antilopen gefunden wird; das ganze Verhalten dieser Bezoare reiht sie in die Classe der Gallensteine. Die Bezoare besitzen eine bräunlichgrüne Farbe und Wachsglanz, sie bestehen aus concentrisch schaligen Schichten von ungleicher Dicke, die Farbe derselben ist abwechselnd dunkel und hell olivengrün, sie sind leicht zerreiblich; in der Mitte der Concretion findet sich gewöhnlich ein fremder Körper, ein Quarzkorn oder ein Stückchen Pflanzenfaser. *Wöhler* untersuchte einen Bezoar von beträchtlicher Gröfse (er wog 40 Grammen), der in der Mitte einen braunen Kern hatte, welcher nach dem Verbrennen eine alkalische Asche, phosphorsauren und kohlensauren Kalk nebst Spuren von Eisenoxid hinterliefs. Die eigentliche Masse des Steins schmilzt wie Wachs, stöfst in höherer Temperatur schwach aromatisch, nicht brenzlich riechende Dämpfe aus, und verbrennt mit rufsender Flamme, fast ohne Rückstand. In heifsem Alkohol ist sie bis auf einen kleinen braunen Rückstand löslich. Die Lösung von grünlicher Farbe wird durch Behandeln mit Thierkohle vollständig entfärbt, sie giebt, in gelinder Wärme abgedampft, sehr kleine, klare, glänzende, sechsseitige Prismen von reiner Lithofellinsäure. Die Kristalle der Lithofellinsäure sind hart, pulverisirbar, unlöslich in Wasser, leicht und in Menge in Alkohol, wenig in Aether löslich. Sie schmelzen bei 205° und erstarren beim Erkalten kristallinisch. Wird der Schmelzpunkt um einige Grade überstiegen, so erstarrt sie zu einer klaren glasigen Masse, die

durch Reiben stark elektrisch wird; diese amorphe Lithofellinsäure schmilzt jetzt zwischen 105 und 110° zu einer zähen, fadenziehenden Masse, welche, mit Alkohol in Berührung oder darin gelöst, wieder in den kristallinischen Zustand übergeht. Die Lithofellinsäure löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, diese Auflösung wird durch Wasser milchig. Sie ist in grofser Menge in concentrirter Essigsäure löslich und kristallisirt daraus bei freiwilligem Verdunsten.

In kaustischem und kohlensaurem Ammoniak löst sich die Lithofellinsäure leicht und bleibt beim Verdunsten ammoniakfrei zurück; die Lösung fällt die Kalk- und Barytsalze. In kaustischem Kali löst sie sich leicht, die gesättigte Lösung ist schwach alkalisch, Zusatz von Kalihydrat scheidet lithofellinsaures Kali in der Form einer Seife ab. Durch Säuren werden die alkalischen Auflösungen der Lithofellinsäure in dicken geronnenen Flocken gefällt, die nach dem Trocknen weifs, pulverig und erdig werden.

Die gesättigte Kaliverbindung giebt mit Silbersalzen einen Niederschlag, der sich beim Waschen löst. Eine weingeistige Lösung der Lithofellinsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak versetzt, einen weifsen Niederschlag, der sich in mehr Weingeist beim Erwärmen löst, und beim gelinden Verdampfen in langen, dünnen, weifsen Nadeln kristallisirt. (*Ettling & Will*). Das Silbersalz enthält nach *Will & Ettling* 25,33 Silberoxid. Die Bleiverbindung enthält nach *W. & E.* 49 pCt. Bleioxid. *Wöhler* erhielt zwei Bleisalze, von denen das eine 32 pCt., das andere 44,45 pCt. Bleioxid enthielt. Die Zusammensetzung der Lithofellinsäure ist:

| | *Will & Ettling.* | | | *Wöhler.* | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 71,19 | 70,80 | 70,23 | 70,83 | 71,09 |
| Wasserstoff | 10,85 | 10,78 | 10,95 | 10,60 | |
| Sauerstoff | 17,96 | 18,42 | 18,82 | 18,57 | |

Formel nach *Will & Ettling* $C_{42}\ H_{76}\ O_8$; nach *Wöhler* $C_{40}\ H_{70}\ O_7 + Aq.$

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Lithofellinsäure entsteht nach *Göbel* eine neue Säure.

## *Die Gehirn- und Nerven-Substanz.*

Das Rückenmark, so wie die Gehirnmasse bestehen aus einer eiweifsartigen Materie, die eine grofse Menge Wasser enthält und mehrere eigenthümliche fette Substanzen. Der Wassergehalt beträgt nahe an 80 pCt, das Gehirnalbumin etwa 7 pCt. (*Fremy*).

Behandelt man kleingeschnittenes frisches Gehirn oder Rückenmark mehrmals hinter einander mit siedendem Alkohol, sodann bis zur Erschöpfung zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Aether, so bleibt Gehirnalbumin zurück, während Cholsterin, Cerebrinsäure, Oleophosphorsäure, Olein, Margarin und Spuren von fetten Säuren in Auflösung bleiben. (*Fremy*).

*Cerebrinsäure.* Von *Fremy* entdeckt. Wird die durch Behandlung des Gehirns mit Aether erhaltene Flüssigkeit abgedampft und der klebrige Rückstand mit Aether in der Kälte vertheilt, so bleibt eine weifse Substanz zum grofsen Theil ungelöst, welche Cerebrinsäure, Oleophosphorsäure, Natron und phosphorsauren Kalk enthält. Man nimmt diesen Rückstand in siedendem Alkohol auf, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, filtrirt und läfst erkalten, wo Cerebrinsäure kristallisirt, der man durch Waschen mit kaltem Aether die anhängende Oleophosphorsäure entzieht. (*Fremy*). Nach einem andern Verfahren wird die Gehirnmasse so

gut wie möglich von den Membranen getrennt, in kleine Stücke zerschnitten und mit der 20fachen Menge einer schwachen kaustischen Kalilauge in gelinder Wärme digerirt, bis die Masse sich in einen homogenen Brei vertheilt hat. In der Ruhe scheidet sich die Mischung in einen weifsen, äufserst feinen Niederschlag und in eine klare alkalische Flüssigkeit, die man durch Decantation entfernt. Man giefst zum Zweitenmal reines Wasser auf, läfst den Niederschlag in der Ruhe sich setzen, zieht das darüber stehende Wasser ab und erhitzt ihn nun ohne weiteres Waschen in der Flüssigkeit unter Zusatz von Weinsäure zum Sieden. Der auf die Oberfläche der Flüssigkeit sich begebende weifse Niederschlag wird von der darunter schwimmenden klaren Flüssigkeit getrennt, mit kochendem Wasser durch Decantation gewaschen, auf einem reinen porösen Ziegelstein verbreitet und getrocknet. Die trockne Masse wird mit Aether gewaschen, welche eine Menge Cholsterin auflöst und der Rückstand in siedendem Alkohol umkristallisirt. (*R. D. Thomson*).

Die Cerebrinsäure ist weifs, von körnig kristallinischem Ansehen, völlig löslich in siedendem Alkohol, sehr schwerlöslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser; in siedendem Wasser quillt sie auf zu einer Masse, ähnlich dem Stärkekleister, ohne sich übrigens bemerklich zu lösen. In einer Temperatur, die ihrem Zersetzungspunkte sehr nahe liegt, kommt sie zum Schmelzen, sie verbrennt mit einem ganz eigenthümlichen Geruch und läfst eine schwer verbrennliche Kohle von stark saurer Reaktion. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird sie langsam, durch Schwefelsäure rasch unter Schwärzung zersetzt.

Nach *Fremy's* und *R. D. Thomson's* Analyse enthält die Cerebrinsäure in 100 Theilen:

| | *Fremy.* | *Thomson* *). |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 66,7 | 67,04 |
| Wasserstoff | 10,6 | 10,85 |
| Stickstoff | 2,3 | 2,24 |
| Phosphor | 0,9 | 0,46 |
| Sauerstoff | 19,5 | 19,41 |

Die Cerebrinsäure verbindet sich mit allen Basen zu eigenthümlichen Salzen, die sich von allen andern Salzen, die durch organische Säuren gebildet werden, durch ihre grofse Unlöslichkeit in Wasser auszeichnen.

Erhitzt man die Cerebrinsäure mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, so verbindet sie sich damit, ohne dafs sich das gebildete Salz auflöst. Setzt man einer heifsen weingeistigen Auflösung der Cerebrinsäure eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol zu, so entsteht sogleich ein in Alkohol beinahe unlöslicher weifser Niederschlag.

Kalk, Baryt und Strontian verbinden sich direkt mit dieser Säure und nehmen ihr die Fähigkeit, mit Wasser gallertartig aufzuquellen. (*Fremy*). Die Barytverbindung gab in der Analyse 7,8 pCt. Baryt. (*Fremy*).

*Oleophosphorsäure.* Die nach dem Verfahren von *Fremy* erhaltene ätherische Flüssigkeit, aus welcher sich die Cerebrinsäure abgesetzt hat, behält eine klebrige Substanz in Auflösung, welche (oft natronhaltige) Oleophosphorsäure ist.

Zur Darstellung dieser Säure behandelt man den Rückstand, den der Aether nach dem Verdampfen hinterläfst, mit einer Säure, um das Natron zu entziehen, sodann mit siedendem Alkohol, welcher die Oleophosphorsäure nach dem Erkalten fallen läfst. (*Fremy*).

Die Oleophosphorsäure ist bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten worden, sie enthält ein flüssiges Oel, *Cerebrolein*, Cholsterin und Spuren von Cerebrinsäure; sie ist gewöhnlich gelb, ölartig, klebrig, unlöslich in

---

*) Diese Analyse wurde in dem Laboratorium zu Giefsen angestellt.

Wasser, in siedendem etwas schleimartig aufquellend, sie ist unlöslich in kaltem, löslich in heifsem, so wie in Aether. Sie bildet mit den Alkalien seifenartige Verbindungen, ganz ähnlich den Materien, die man aus Gehirn direct durch Aether ausziehen kann. An der Luft verbrennt, hinterläfst sie eine stark saure (durch Phosphorsäure) Kohle. (*Fremy*).

Die merkwürdigste Eigenschaft der Oleophosphorsäure besteht darin, dafs sie, mit Wasser oder Alkohol eine Zeitlang im Sieden erhalten, in ein klares flüssiges Oel, Cerebrolein, und in Phosphorsäure zerfällt, die sich im Wasser löst.

Durch überschüssige Alkalien wird die Oleophosphorsäure in phosphorsaures, cerebroleinsaures Alkali und in Glyceryloxid zerlegt. Der Phosphorsäuregehalt dieser Säure schwankte bei der Analyse zwischen 1,9 — 2 pCt.

*Cerebrolein.* Das beim Sieden der Oleophosphorsäure mit Wasser sich abscheidende Cerebrolein wird durch kalten Alkohol, welcher Cerebrinsäure und Cholsterin zurückläfst, gereinigt. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt es in reinem Zustande zurück. Das Cerebrolein ist flüssig, fett anzufühlen, gelb; es brennt mit weifser leuchtender Flamme, ohne kohligen Rückstand zu hinterlassen. Durch Verseifung mit Alkalien wird es in eine weiche Seife und in Glyceryloxid zerlegt.

Seiner Zusammensetzung nach (79,5 Kohlenstoff, 11,9 Wasserstoff und 8,6 Sauerstoff, *Fremy*) ist es identisch mit dem Olein aus Menschenfett.

Das *Gehirncholsterin* ist identisch in allen seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem Cholsterin der Galle und des Eigelbes. Kocht man den ätherischen Auszug des Gehirns (den Rückstand, der nach Verdampfung des Aethers bleibt) mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, und filtrirt, so scheidet sich nach dem Erkalten des Alkohols ein Gemenge von Cholsterin mit Cerebrin und phosphorsaurem Kali ab, aus dem man durch Aether alles Cholsterin ausziehen und beim Verdampfen desselben kristallisirt erhalten kann.

Die durch directe Behandlung des Ochsen- oder Menschenhirns mit siedendem Alkohol nach dem Erkalten sich absetzende Substanz liefert nach dem Pressen zwischen Papier und wiederholter Kristallisation aus Alkohol grofse weifse perlglänzende Blättchen, minder durchsichtig wie Cholsterin, die bei 136° schmelzen und im Wasserbade 5,4 pCt. Wasser verlieren, und nach dem Verpuffen mit Salpeter phosphorsaures Kali liefern. Aus der heifsen alkoholischen Lösung löst sich zuerst ein auf dem Boden anklebendes zartes, weifses Pulver ab, welches in der Wärme wie Wachs zusammenklebt und in höherer Temperatur (bei 150°) schmilzt und mit dem Geruch nach Bienenwachs verbrennt (*Gehirnwachs* von *L. Gmelin*); es hinterläfst eine phosphorsäurehaltige Kohle. Diese Substanzen sind höchst wahrscheinlich Gemenge von cerebrinsauren Alkalien mit Cholsterin. Doch hat *R. T. Thomson* neben dem Cholsterin eine Substanz aus dem Gehirn erhalten, die in schönen, oft $^1/_2$ Zoll langen, platten Prismen kristallisirt und in der Analyse 81,9 — 81,51 Kohlenstoff, 13,3 — 12,02 Wasserstoff und 5,8 — 6,47 Sauerstoff lieferte eine Zusammensetzung, welche wesentlich von der des Cholsterins abweicht.

Das Gehirn enthält zuletzt geringe Mengen Oel und Margarinsäure, im Zustande der Fäulnifs verschwindet alle Oelophosphorsäure. (*Fremy*, in den Ann. der Chem. u. Ph. Bd. 40. S. 80).

*Magensaft.* Die im Munde zerkleinerte und mit Speichel und Schleim gemischte Speise gelangt in den Magen, wo sich ihr Magensaft beimischt. Der durch Erbrechen gesunder Menschen oder in dem Magen Hingerichteter sich vorfindende Magensaft stellt eine farblose oder schwach gelbliche, meistens schwach trübe Flüssigkeit dar, von entschieden saurer Reaction. Diese Flüssigkeit enthält freie Essigsäure und Salzsäure und Chlormetalle

(*Prout*, *L. Gmelin*, *Enderlin*), in drei Fällen nach folgendem Verhältnifs (*Prout*):

| | II. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Freie Salzsäure . . . . . . . . | 0, 6 | 0,05 | 0,05 |
| An Ammoniak gebundene Salzsäure . . . . . . . . | | | 0,16 |
| In der Form von Chlorkalium oder -Natrium | 0,13 | 0,13 | 0,12 |

*Braconnot* fand ferner in dem Magensaft eines Hundes ein Eisenoxidsalz, Chlorcalcium, ein scharfes farbloses Oel, eine im Wasser und Alkohol lösliche, durch Gerbsäure fällbare, so wie eine in verdünnten Säuren lösliche und eine andere in Alkohol unlösliche organische Materie, so wie Schleim und phosphorsauren Kalk.

Durch die Bewegung des Magens und die auflösende Wirkung des Magensaftes und Speichels auf die Nahrung entsteht eine weifse breiartige saure Masse, *Chymus*, *Speisebrei*. Nach dem Genusse von rohem Eiweifs ist der Mageninhalt sehr schwach sauer, bei gekochtem Eiweifs, Fibrin, Pflanzenkleber und frischem Käs röthet er Lackmus und die Stücke zeigen sich erweicht. Bei Milch enthält der Magen geronnenen Käs und eine sehr saure Flüssigkeit. Bei Knochen ist die Flüssigkeit sehr sauer, enthält reinen und phosphorsauren Kalk gelöst, und liefert bei der Destillation Essigsäure und Salzsäure. Bei Amylon hält der Magen ungelöste Stärkemehlklumpen, so wie eine Flüssigkeit, welche Iod nicht bläut und welche Zucker enthält. Bei Butter ist die Flüssigkeit sehr sauer. (*L. Gmelin & Tiedemann*).

Die in dem Magen vorhandene freie Salzsäure hat an seiner auflösenden Kraft einen entschiedenen Antheil. Während der Verdauung löst sich die innere Haut des Magens, das Epithelium, ab, und geht in Auflösung über; der Magensaft empfängt hierdurch im Zustand der Umsetzung und Veränderung befindliche Substanz, durch deren Gegenwart die auflösende Kraft des Magensaftes erhöht wird. Der frische Magensaft übt bei 35 — 37° (der Körperwärme) aufserhalb des Körpers auf die Speisen die nämliche auflösende Wirkung aus, wie in dem Magen selbst. Speisen in durchlöcherten Röhren von Silber und Gold eingeschlossen, werden im Magen eben so gut verdaut, wie in Berührung mit den Wänden des Magens.

Macht man Wasser durch Zusatz von etwas Salzsäure schwach sauer, und läfst es mit einem Stückchen Magenschleimhaut 24 Stunden in Berührung, so erlangt diese Flüssigkeit jetzt das Vermögen, gekochtes Eiweifs, Fleisch, Pflanzenkleber in weit kürzerer Zeit aufzulösen, als wie die Salzsäure für sich gethan haben würde. Gekochtes Eiweifs löst sich in dem erwähnten, durch Salzsäure schwach sauer gemachten Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in mehrern Wochen nicht auf, auf 70 — 80° erwärmt, erfolgt hingegen nach 3 — 4 Tagen vollständige Lösung. Die nämliche mit der Magenschleimhaut in Digestion gesetzte schwache Salzsäure löst bei einer Temperatur von 30 — 40° schon nach 8 — 12 Stunden das gekochte Eiweifs auf; nach zwei bis drei Stunden schon wird es an den Rändern durchscheinend, schmierig, breiartig und giebt zuletzt eine vollkommene, durch Fetttheilchen etwas trübe Auflösung.

Auf Pflanzenkleber, gekochtes Fleisch wirkt diese Flüssigkeit in gleicher Weise auflösend; die beschleunigende Wirkung empfängt die Salzsäure durch eine im Zustand der Umsetzung begriffene Substanz, die sich aus der Substanz der Schleimhäute und Membranen durch eine beginnende Fäulnifs oder Verwesung erzeugt und die hierbei ähnlich wirkt, wie die Hefe bei der Gährung des Zuckers, oder wie das Lab bei dem Gerinnen der Milch. Durch Erhitzen zum Sieden, Zusatz von Alkohol, Quecksilbersalze, schweflige Säure, brenzliche Oele wird die beschleunigende Wirkung in der Auflösung aufgehoben, und alle diese Substanzen stören, in den gesunden thierischen Körper gebracht, die Verdauung in ganz ähn-

licher Weise. Man hat zur Erklärung der Wirkung des Magensaftes zu einem eignen Verdauungsstoff, den man mit *Pepsin* bezeichnete, seine Zuflucht genommen, allein die Eigenthümlichkeit des Pepsins ist bis jetzt nicht dargethan.

An der Verdauung nimmt bei mehreren Thierklassen der Speichel, theils durch die Substanzen, die er enthält, theils durch die Luft (den Sauerstoff), die er, schaumartig einschliefsend, dem Magen zuführt, einen gewissen Antheil. Der Speichel wird durch eigene Drüsen in der Mundhöhle, namentlich bei der Bewegung der Kauwerkzeuge, abgesondert.

*Speichel.* Sammelt man den Speichel in einem hohen schmalen Glasgefäfs, so trennt er sich in zwei Schichten, von denen die obere aus einer klaren, farblosen, schleimigen Flüssigkeit besteht, die untere enthält eine wefise undurchsichtige Materie im aufgeschlämmten Zustande. Mit Wasser vertheilt, entsteht ein Niederschlag, ähnlich der Knochenerde, die sich aber vermittelst eines Glasstabes als ein zusammenhängender Schleim zu erkennen giebt. Nach dem Eintrocknen hinterlassen 100 Th. Speichel weniger wie 1 pCt. eines farblosen, gummiähnlichen, durchsichtigen Rückstandes, aus welchem Alkohol Chlormetalle und eine animalische Substanz auflöst. Der in Alkohol unlösliche Theil ist schwach alkalisch, von Natron, was sich durch Zusatz von Essigsäure nach dem Wiedereintrocknen vermittelst Alkohol ausziehen läfst. Der so ausgezogene Rückstand besteht aus Schleim und einem eignen thierischen Stoff, dem *Speichelstoff*, welcher die Hauptmasse davon ausmacht. Der Speichelstoff löst sich in Wasser zu einer schleimigen klaren Flüssigkeit, die beim Kochen nicht getrübt wird und durch Galläpfelinfusion, Quecksilberchlorid, Bleiessig und durch Mineralsäuren nicht gefällt wird, was ihn von andern thierischen Stoffen wesentlich unterscheidet. Mit kaltem Wasser in Berührung, wird der Speichelstoff zuerst weifs, undurchsichtig und schleimig, und hinterläfst nach der Auflösung einen undurchsichtigen, weifsen, trüben Schleim, der im Wasser ganz unlöslich, durch Essigsäure und Mineralsäuren zum Gerinnen gebracht wird; er enthält eine bedeutende Menge Knochenerde, welche durch die erwähnten Säuren nicht ausgezogen wird. In kaustischen Alkalien ist dieser Schleim löslich und aus diesen Lösungen fällbar durch Säuren.

Die Asche eines beim Tabakrauchen von *Tiedemann* und *L. Gmelin* gesammelten Speichels, welcher der beigemischten brenzlichen Bestandtheile des Rauches wegen in Hinsicht auf seine andern Bestandtheile den normalen Zustand nicht besafs *), enthält viel phosphorsaures, etwas schwefelsaures und kohlensaures Alkali. *Treviranus* beobachtete, dafs der Speichel mit Eisenoxidsalzen eine tief dunkelrothe Flüssigkeit bildet. *Tiedemann* und *L. Gmelin* zeigten darauf, dafs das Alkoholextract von eingetrocknetem Speichel, mit etwas Phosphorsäure destillirt, eine Flüssigkeit liefert, welcher die das Eisenoxidsalz röthende Eigenschaft angehört; mit einer Mischung von Eisenvitriol mit Kupfervitriol gab sie einen weifsen Niederschlag, unter Zusatz von chlorsaurem Kali und etwas Salzsäure erwärmt, gab sie mit Barytsalzen einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Nach diesen Versuchen scheint der Speichel einen Gehalt von Schwefelcyan-Alkali zu enthalten. Speichel, der von einer Person mit einer offenen Speichelfistel erhalten worden war, besafs in *C. G. Mitscherlichs* Versuchen ein spec. Gewicht von 1,0061 bis 1,0088; er hinterliefs nach dem Eintrocknen 1,47 bis 1,63 pCt. Rückstand; beim Filtriren hinterliefs er $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ Tausendtel einer schleimigen Substanz; die klare abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Alkohol und Gerbsäure in der Kälte getrübt, die Trübung verschwand beim Erhitzen und stellte sich beim Erkalten wieder ein; Alkalien bewirk-

*) Treibt man den Tabaksdampf aus dem Munde durch ein fest vorgehaltenes reines weifses Linnenzeug, so färbt sich dieses gelbbrann; dar Dampf selbst enthält nach *Zeise's* Untersuchung *Buttersäure*.

ten keine Fällung; durch Säuren entstand ein $^{1}/_{10}$ pCt. betragender Niederschlag. Von 66$^{1}/_{2}$ Gran Speichel erhielt *Mitscherlich* 1,121 Rückstand, von welchem 0,281 weder von Wasser noch Alkohol, 0,352 von Wasser, nicht von Alkohol, und 0,192 von Wasser aufgenommen wurden. 100 Theile dieses alkalisch reagirenden Speichels wurden durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und dazu an wasserfreier Schwefelsäure verbraucht in einem Versuche 0,169, in einem zweiten 0,223 Grm., woraus folgt, dafs der Natrongehalt dieses Speichels 0,153 bis 0,174 eines Procentes von seinem Gewicht betrug. 100 Thele Speichel lieferten 0,180 Chlorcalcium, 0,095 Kali, 0,188 Natron, 0,017 phosphorsauren Kalk, 0,015 Kieselerde (?).

Der aus dem Speichel sich absetzende sogenannte Weinstein der Zähne gab in einer Analyse 1,0 Speichelstoff, 12,5 Speichelschleim, 79 phosphorsaure Erdsalze, 7,5 Thierstoff, in Salzsäure löslich.

Die steinigen Concretionen aus den Speichelgängen von Pferden und Eseln sind von *Lassaigne, Henry* und *Caventou* analysirt worden, sie enthielten:

| | *Vom Esel, Caventou.* | *Pferd, Lassaigne.* | *Pferd. Henry.* |
|---|---|---|---|
| Kohlensaurer Kalk | 91,6 | 84 | 85,52 |
| Kohlensaure Bittererde | . . | . . | 7,56 |
| Phosphorsaurer Kalk | 4,8 | 3 | 4,40 |
| Thierischer Stoff | 3,6 | 9 | } 2,42 |
| Wasser . . . . . . | . | 3 | } |

Im Verhältnisse, als die Speisen im Magen gelöst oder fein vertheilt werden, treten sie als Speisebrei in das Duodenum, wo sich ihnen Bauchspeichel, pankreatischer Saft, Galle, Darmsaft und Darmschleim beimischt.

Der pankreatische Saft wird von einer seitwärts und zum Theil hinter dem Magen, zwischen der Milz und dem Duodenum liegenden grofsen Drüse, dem Pancreas, abgesondert. Der pankreatische Saft besafs in *Tiedemanns* und *Gmelins* Versuchen, von einem Hunde gesammelt, die Beschaffenheit eines dünnen Eiweifses, er liefs sich in dünne Fäden ziehen, war klar, bläulichweifs opalisirend, Lackmus schwach röthend, und schmeckte schwach, aber deutlich salzig, er gerann beim Erhitzen und hinterliefs 8,72 pCt. festen Rückstand, aus dem Alkohol 3,68 einer Materie auszog, die mit Chlorwasser rosenroth wurde. Vom Rückstand nach der Behandlung mit Alkohol lösten sich 1,53 Theile im Wasser, und diese Auflösung verhielt sich wie ein Gemenge von Speichelstoff mit einem dem Casein in vielen Eigenschaften übereinstimmenden Körper. Eingeäschert, hinterliefs der Rückstand (100 Saft, 0,722 Asche) kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Natron mit Spuren von Kali, Kochsalz, kohlensaurem und etwas phosphorsauren Kalk. (*Tiedemann* und *L. Gmelin*).

Auf dem Wege durch den Dünndarm werden durch dessen Aufsaugungsgefäfse aus dem schon wesentlich veränderten Speisebrei die in der Flüssigkeit gelösten Theile nebst dem fein suspendirten Fett als *Chylus*, Nahrungssaft, aufgesaugt, während die unlöslichen Theile weiter gehen.

Der Chylus wird von den Milchgefäfsen theils gerade in die Unterleibsvenen geführt, um sich hier dem venösen Blute beizumischen, theils wird er durch verschiedene Drüsen hindurchgeführt, in denen sich aus dem Arterienblute Farbstoff, Fibrin und Alkali zumischen, so dafs seine saure Reaction in eine alkalische übergeht; hierauf mischt er sich im Ductus thoracicus mit der Lymphe und endlich in der Vena cava mit dem venösen Blut.

In den zwei ersten Mägen der Wiederkäuer ist die Masse alkalisch, in dem vierten sauer. Bei Fleischfressern bleibt im ganzen Verlaufe der Verdauung der Darminhalt sauer.

Die unverdaubaren, nicht löslichen oder nicht aufsaugbaren Theile der genossenen Nahrung werden nebst stinkend riechenden Secretionen der Eingeweide in der Form von festen Excrementen ausgeleert.

Während des Verdauungsprocesses entwickeln sich aus der Masse, welche durch die Eingeweide geht, Gasarten, deren absolute und relative Menge je nach der Natur der Speisen und dem Gesundheitszustande wechseln. *Magendie* sammelte das Gas aus dem Darmkanal von Hingerichteten, das aus dem dünnen Darm bestand nach der Untersuchung von *Chevreul* aus *Kohlensäure*, *Wasserstoffgas* und *Stickgas*, das aus dem Blinddarm, dem Colon und Rectum aus *Kohlensäure*, *Wasserstoff*, *Kohlenwasserstoff* und *Stickgas*. Häufig finden sich diesen Gasen *Schwefelwasserstoffgas* beigemischt. *Pfluger* fand in den Gedärmen von an der Trommelsucht gestorbenem Rindvieh *Kohlenoxidgas*.

*Excremente*. Unter diesem Namen begreift man gewöhnlich nicht nur die Stoffe, welche durch den Mastdarm, sondern auch die, welche in der Form von Harn aus dem Körper treten. Bei den Vögeln mischen sich an einer Stelle nah am Ausgange des Mastdarms aus der sogenannten Cloake die von den Harnorganen abgesonderten Stoffe zu; bei diesen, so wie bei vielen anderen Thieren, treten also Faeces und Harn aus einer und derselben Oeffnung aus dem Körper.

Die organischen Bestandtheile der Faeces des Menschen und der höhern Thierklassen sind als chemische Verbindungen wechselnd und so wenig charakterisirt, dafs dasjenige, was wir darüber wissen, nicht werth ist, beschrieben zu werden. Der Natur des Verdauungsprocesses nach können sie nur wenig im Wasser lösliche Bestandtheile enthalten, weil sie vor ihrem Austreten durch den ganzen Aufsaugungsapparat der Eingeweide davon befreit werden. An Alkohol geben sie fette, wachs- oder harzähnliche Substanzen ab, welche theils von dem Körper, theils von den Speisen stammen. Der in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, schwachen Säuren und Alkalien unlösliche Hauptbestandtheil der Faeces der Wiederkäuer besteht aus Holzfaser.

Unter den organischen Materien des Harns der Thiere finden sich als nie fehlende Bestandtheile entweder Harnstoff oder Harnsäure allein, oder beide zusammen, der Harn des Rindviehs, Pferdes, Kameels und des Elephanten enthält Harnsäure; der Harn der fleischfressenden vierfüfsigen Thiere ist sauer und enthält hauptsächlich Harnstoff, in dem Harn der Vögel ist die Harnsäure vorherrschend. Der Harn des Menschen enthält Harnsäure und Harnstoff; in Krankheiten, namentlich in Fiebern, steigt die Menge der abgesonderten Harnsäure; als häufig vorkommender Bestandtheil des Menschenharns mufs noch die Oxalsäure hier erwähnt werden, welche als oxalsaurer Kalk sich nach dem Erkalten kristallinisch absetzt. Mit Ammoniak vermischt, giebt der Menschenharn einen Niederschlag, der zum Theil aus harnsaurem Ammoniak, theils aus phosphorsaurem Kalk besteht.

In einem reinen Glasgefäfse aufgefangen, hält sich der Urin des gesunden Menschen viele Wochen, oft Monate lang, ohne die geringste Veränderung, mit einem faulenden Körper in Berührung, ändert er seine Beschaffenheit schon nach 6—8 Stunden gänzlich; es entsteht ein weifser Niederschlag von derselben Beschaffenheit, wie der durch Ammoniak darin erhalten wird, aller Harnstoff verwandelt sich in doppelt kohlensaures Ammoniak.

Der frische Harn, mit Salzsäure der Destillation unterworfen, liefert eine sehr schwach saure Flüssigkeit, welche *Benzoesäure* enthält. Harn, in welchem durch Fäulnifs aller Harnstoff in kohlensaures Ammoniak übergegangen ist, liefert nach der Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks, mit Salzsäure destillirt, eine grofse Menge einer flüchtigen Säure, welche die gröfste Aehnlichkeit mit Buttersäure besitzt.

Durch starken Frost concentrirter Harn giebt, mit Aether geschüttelt, an diesen eine eigenthümliche organische Substanz ab, welche man rein

erhält, wenn der Aether verdampft, der Rückstand mit Wasser von allen löslichen Stoffen befreit, sodann in kaustischem Kali gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gemischt wird, wo sich diese Substanz, welche *Scharling* entdeckt und Omichmyloxid genannt hat, in braunen Flocken abscheidet. Diese Flocken lösen sich leicht in Aether und scheiden sich beim Verdampfen in der Form eines Harzes ab, welches in siedendem Wasser zu einem bräunlichgelben Oele schmilzt, und in Weingeist und wässerigen Alkalien leicht löslich ist. Die weingeistige Lösung reagirt sauer.

Beim Erhitzen für sich schmilzt das Omichmyloxid, verbreitet den Geruch nach altem Harn, es entzündet sich an der Luft, brennt wie Harz, mit leuchtender Flamme und läfst eine Spur Asche. Die Zusammensetzung ist nicht ermittelt. Durch Destillation der Mutterlauge des salpetersauren Harnstoffs erhält man eine chlorhaltige Säure, welche nach der Formel $C_{14}H_{10}Cl_2O_4$, so wie einen grüngelben, ölartigen Körper ($C_{14}H_8Cl_4O_2,N_2O_5$), von denen *Scharling* glaubt, dafs sie aus dem Omichmyloxid entstehen, er bezeichnet die erstere, welche isomer mit Chlorsalicylsäure ist, mit Chloromichmylsäure, den andern mit Nitro-Chloromichmyl. Bemerkenswerth ist übrigens die Erfahrung von *Scharling*, dafs Urinextract mit Salpetersäure, bis zur Verkohlung des Rückstandes destillirt, Benzoesäure liefert; auch erhielt er bei der gleichen Behandlung des Omichmyloxids mit Salpetersäure in der Vorlage einige blättrige Kristalle, die sich gegen Eisenoxidsalze wie Benzoesäure verhielten.

*Ure* beobachtete zuerst, dafs Benzoesäure, die man Abends zu sich nimmt, in dem Morgenurin wieder erhalten wird, und zwar an Natron gebunden, in der Form von hippursaurem Natron. Durch Zusatz von Salzsäure wird sie daraus in feinen Nadeln gefällt, diese Beobachtung ist von *Keller* und *Enderlin* bestätigt worden. Der Uebergang der Benzoesäure in Hippursäure geht im Körper ohne alle Unbequemlichkeit vor sich.

Genaue Untersuchungen von *Enderlin* haben dargethan, dafs frischer Urin keine Milchsäure enthält, die saure Reaction desselben kann defshalb nur der frei vorhandenen Harnsäure oder saurem phosphorsaurem Natron zugeschrieben werden, was man nach der Fäulnifs des Urins in der Form des bekannten mikrokosmischen Salzes (phosphorsauren Natron-Ammoniaks) kristallisirt daraus darstellen kann.

Gewöhnliches phosphorsaures Natron, $P_2O_5 + \left.\begin{matrix}2NaO\\Aq\end{matrix}\right\}$, was bekanntlich eine alkalische Reaction besitzt, löst Hippursäure mit grofser Leichtigkeit, so wie eine Menge Harnsäure auf, und nimmt durch das Hinzutreten dieser Substanzen eine stark saure Reaction an.

Was die anorganischen Bestandtheile des Harns und der Faeces betrifft, so sind diese ihrer Natur und ihren relativen Verhältnissen nach abhängig von dem Gehalt derselben in der genossenen Nahrung.

Wenn wir das Futter eines Thieres oder die Speise des Menschen zu Asche verbrennen, und diese mit Wasser behandeln, so erhalten wir eine Auflösung, welche die löslichen Salze dieser Asche und einen Rückstand, welcher die unlöslichen Bestandtheile derselben enthält. Im Allgemeinen enthält der *Urin* alle löslichen, die Faeces enthalten die unlöslichen Aschenbestanetheile der Speise, dem Gewicht nach in dem nämlichen Verhältnisse, in welchem sie genossen wurde. Je nach dem Gehalt der Speise an löslichen oder unlöslichen Salzen und Mineralbestandtheilen wechseln die Salze des Urins und die der Faeces. Die Speise der fleischfressenden Thiere giebt eine Asche, welche kein kohlensaures Alkali, sondern nur phosphorsaure Alkalien, phosphorsauren Kalk und Bittererde enthält, daher denn diese und keine andern in dem Urin und den Faeces vorkommen. Die Speise der grasfressenden Thiere enthält organische Säuren gebunden an Natron und Kali, die in dem Lebensprocefs als kohlensaure Salze in dem Urin wieder erscheinen. Eine Analyse des Harns

und der Faeces in Beziehung auf die Salze, die er enthält, ist demnach überflüssig, wenn man die Natur und die Quantität der Aschenbestandtheile der Speise kennt. Bei einem erwachsenen Thiere kann durch die Excremente nicht mehr an Salzen abgehen, als was zugeführt worden ist, nur bei einem jungen, im Zunehmen begriffenen Thier bleibt täglich eine gewisse Menge phosphorsaurer Kalk in den Knochen und phosphorsaure Alkalien im Blute zurück.

| An Bodenbestandtheilen verzehrt ein Pferd | Unzen | | wird in den Excrementen des Pferdes wiedererhalten | Unzen | |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 Pfd. Heu geben | 18,61 | 21,49 | im Harn | 3,51 | 29,45 Unzen |
| 4,54 Pfd. Hafer | 2,46 | | in den Faeces | 18,36 | |
| im Getränke | 0,42 | | | 21,87 | |

*eine Kuh*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| in 30 Pfd. Kartoffeln | 6,67 | 28,47 Unzen | im Harn | 12,29 | 29,45 |
| in Heu | 20,20 | | in den Faeces | 16,36 | |
| in Getränk | 1,6 | | in der Milch | 1,80 | |

| *Pferdeharn.* *Vauquelin.* | |
|---|---|
| kohlensaurer Kalk | 11 |
| kohlensaures Natron | 9 |
| hippursaures Natron | 24 |
| Chlorkalium | 9 |
| Harnstoff | 7 |
| Wasser | 940 |
| | 1000 |

| *Pferdekoth.* *Jackson.* | |
|---|---|
| phosphorsaurer Kalk | 5,0 |
| kohlensaurer Kalk | 18,75 |
| phosphorsaure Bittererde | 36,25 |
| Kieselerde | 40 |
| | 100,00 |

| *Kuhharn* enthält *Brande.* | |
|---|---|
| Chlorkalium und Salmiak | 15 |
| schwefelsaures Kali | 6 |
| kohlensaures Kali | 4 |
| kohlensauren Kalk | 3 |
| Harnstoff | 4 |
| Wasser | 650 |

| *Kuhkoth* *Haidlen.* | |
|---|---|
| phosphorsaurer Kalk | 10,9 |
| phosphorsaure Bittererde | 10 |
| phosphorsaures Eisenoxid | 8,5 |
| Kalk | 1,5 |
| Gyps | 3,1 |
| Chlorkalium, Kupfer | Spuren |
| Kieselerde | 63,7 |
| Verlust | 1,3 |
| | 100,0 |

Nach der Analyse von *Berzelius* enthalten:

| | 1000 Th. Menschenharn. | 100 Th. Urinrückstand. |
|---|---|---|
| Harnstoff | 30,10 | 44,39 |
| freie Milchsäure ?) milchsaures Ammmoniak (?) Fleisch-Extract Extractivstoffe | 17,14 | 25,58 |
| Harnsäure | 1,00 | 1,49 |
| Harnblasenschleim | 0,32 | 0,48 |
| schwefelsaures Kali | 3,71 | 5,54 |
| schwefelsaures Natron | 3,16 | 4,72 |
| phosphorsaures Natron | 2,94 | 4,39 |
| zweifach-phosphorsaures Ammoniak | 1,65 | 2,46 |
| Kochsalz | 4,45 | 6,64 |
| Salmiak | 1,50 | 2,23 |
| phosphorsaure Bittererde und Kalk | 1,00 | 1,49 |
| Kieselerde | 0,03 | 0,05 |
| Wasser | 933,00 | 100,00 |
| | 1000,00 | |

1000 Theile Menschenkoth (*Berzelius*) hinterliefsen 150 Asche, welche bestehen aus

| | |
|---|---|
| phosphorsaurem Kalk<br>phosphorsaurer Bittererde<br>Spur Gyps | 100 |
| schwefelsaurem Natron<br>schwefelsaurem Kali<br>phosphorsaurem Natron | 8 |
| kohlensaurem Natron | 8 |
| Kieselerde | 16 |
| Kohle und Verlust | 18 |
| | 150 |

| | *Guano* (eine Sorte von Liverpool). *Bartels.* | *Guano* von Lima. *Völkel.* | *Nachtigallenkoth* *Braconnot.* |
|---|---|---|---|
| Salmiak | 6,500 | 4,2 | 0,2 |
| oxalsaures Ammoniak | 13,351 | 10,6 | |
| harnsaures Ammoniak | 6,250 | 9,0 | 51,7 mit Kali |
| phosphorsaures Ammoniak | 6,250 | 6,0 | 0,9 mit Kali |
| wachsähnliche Materie | 0,600 | | |
| schwefelsaures Kali | 4,227 | 5,5 | 3,3 |
| schwefelsaures Natron | 1,119 | 3,8 | |
| phosphorsaures Natron | 5,291 | | |
| phosphorsaure Ammoniakkalkerde | 4,196 | 2,6 | 0,2 |
| Kochsalz | 0,100 | | 0,8 |
| phosphorsaurer Kalk | 9,940 | 14,3 | 4,3 |
| oxalsaurer Kalk | 16,360 | 7,0 | |
| Thonerde | 0,104 | | |
| in Salpetersäure unlöslicher Rückstand | 5,800 | 4,7 | |
| Verlust (Wasser, Ammoniak, unbestimmte, organische Materie | 22,718 | 32,3 | 37,7 |
| | 100,000 | | |

*Harnsteine.* Die am häufigsten vorkommenden Harnsteine sind die, welche aus Harnsäure bestehen; sie sind in Alkalien löslich und diese Auflösungen geben mit Säuren einen gelatinösen Niederschlag, der sich beim Stehen und Erwärmen in feine, weifse, glänzende Kristalle verwandelt, welche, in Salpetersäure gelöst, beim Verdampfen bis zur Trockne einen purpurrothen Fleck hinterlassen, die concentrirte Auflösung derselben in verdünnter Salpetersäure giebt, mit Ammoniak sehr vorsichtig neutralisirt oder mit kohlensaurem Ammoniak erwärmt, eine tief purpurrothe Flüssigkeit, aus der sich bei richtigen Verhältnissen Kristalle von Muroxid absetzen. Diese Art von Harnsteinen verflüchtigt sich vor dem Löthrohr, ohne zu schmelzen. Die Harnsteine, welche aus harnsaurem Ammoniak bestehen, entwickeln bei der Auflösung in Kalilauge Ammoniak.

Aus *Knochenerde* bestehen viele Harnsteine, sie sind nicht flüchtig im Feuer, lösen sich leicht ohne Aufbrausen in verdünnten Säuren und diese Auflösung liefert, wenn sie mit Eisenchlorid und Ammoniak versetzt wird, phosphorsaures Eisenoxid, während aller Kalk in der abfiltrirten Flüssigkeit bleibt, in welcher er durch oxalsaures Ammoniak leicht erkennbar ist.

Viele Harnsteine, namentlich bei Schweinen und Eseln, so wie die Darmsteine, die sich bei Pferden finden, bestehen aus *phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak*; sie sind an ihrer leichten Löslichkeit in Essigsäure leicht erkennbar. Mit Eisenchlorid und Ammoniak wie die vorherbeschriebenen behandelt, bleibt alle Bittererde in Auflösung; sie ist leicht dadurch

unterscheidbar vom Kalk, dafs sie, mit Salmiak und kohlensaurem Ammoniak versetzt, keinen Niederschlag giebt, während phosphorsaures Ammoniak oder Natron hinzugefügt, phosphorsaures Bittererde-Ammoniak daraus niederschlägt. Die *schmelzbaren Harnsteine* sind meistens Gemenge der beiden vorherbeschriebenen.

*Oxalsaurer Kalk* ist ein seltnerer Bestandtheil der Harnsteine; man erkennt ihn daran, dafs der Stein, fein gepulvert, mit concentrirter Schwefelsäure in einer Glasröhre erwärmt, ein mit blauer Flamme brennendes Gas entwickelt, dafs er sich in Salpetersäure ohne Aufbrausen löst und durch Ammoniak in dieser Auflösung ein weifser Niederschlag entsteht, der, nach dem schwachen Glühen mit Säuren übergossen, unter starkem Aufbrausen Kohlensäure entwickelt.

Harnsteine, die aus *Cystin* bestehen, sind sehr selten. Sie lösen sich leicht und vollkommen in kaustischer Kalilauge. Diese Auflösung wird, wenn man sie mit einigen Tropfen essigsaurem Bleioxid versetzt und dann zum Sieden erhitzt, schwarz wie Dinte. An dieser schwarzen Farbe, welche von Schwefelblei herrührt, lassen sich diese Steine leicht von allen unterscheiden. Die aus Xanthin bestehenden Steine sind die seltensten (siehe Xanthicoxid).

*Lymphe.* Die Lymphe ist eine klare, schwach gelbliche, etwas opalisirende Flüssigkeit von schwach salzigem Geschmacke. Aus den Gefäfsen gelassen, scheidet sich *Fibrin* in Gestalt einer klaren, farblosen, zitternden Gallerte daraus ab, die sich nach und nach zusammenzieht, indem sich eine gelbliche Flüssigkeit davon trennt, welche beim Erwärmen wie ein dünnes Blutserum gerinnt. Das in den Analysen ermittelte relative Verhältnifs ihrer Bestandtheile ist folgendes:

| | Lymphe von einem Pferde. | Lymphe vom Menschen. | |
|---|---|---|---|
| | *Lassaigne.* | *L. Gmelin.* | *Marchand* u. *Colberg.* |
| Wasser | 92,50 | 96,10 | 96,926 |
| Fibrin | 0,330 | 0,25 | 0,520 |
| Albumin | 5,736 | 2,75 | 0,434 |
| Fett | . . . | . . . | 0,264 |
| Kochsalz, Chlorkalium, Natron, phosphorsaurer Kalk, phosphors. Natron, unbestimmte organische Substanzen | 1,434 | 0,90 | 1,856 |

## *Das Blut.*

Das Blut des Menschen, der Säugethiere und Vögel stellt eine dickliche, schwach klebrige, rothe, undurchsichtige Flüssigkeit dar, von 1,0527 bis 1,057 spec. Gewicht bei 15°, von salzigem, fadem Geschmacke und schwachem, eigenthümlichen Geruche. Unter dem Mikroskope betrachtet, besteht es aus kleinen, sehr zahlreichen rundlichen Körperchen (globuli sanguinis), die in einer wasserhellen oder schwach gelblichen Flüssigkeit (Blutflüssigkeit, liquor sanguinis, plasma, serum) schwimmen. Die Blutkörperchen stellen platte, kleine Scheiben dar, an denen man einen minder durchsichtigen Theil, den Rand, wahrnimmt, unter dem Vergröfserungsglase sind sie blafs durchsichtig, nicht roth, sondern nur etwas dunkler, als das sie umgebende Medium. Neben diesen Blutkörperchen beobachtet man in der Blutflüssigkeit, wiewohl in geringerer Anzahl deutlich begränzte, rundliche, unregelmäfsige, zuweilen längliche Körperchen von körnigem Ansehen, die man als Lymphkörperchen bezeichnet hat.

Aus der Circulation genommen, erleidet das Blut binnen kurzer Zeit eine Veränderung, es *gerinnt*. Das geronnene Blut stellt anfänglich eine

gallertartige Masse dar, die sich nach und nach zusammenzieht, sie trennt sich in eine Flüssigkeit von schwach gelblicher, zuweilen grünlicher Farbe, das *Blutwasser, Blutserum, Serum,* meistens klar oder schwach getrübt, milchig, von alkalischer Reaction und salzigem Geschmacke.

Bei Blut von gesunden Individuen tritt das Gerinnen unter allen Umständen ein, gleichgültig, ob es in der Temperatur, die es im lebenden Körper besafs, bei gewöhnlicher oder in höherer Temperatur, im lufterfüllten oder im luftleeren Raume sich selbst überlassen wird.

Vermischt man ungeronnenes Blut mit reinem Wasser, so ändern die Blutkörperchen schnell ihre Form und lösen sich scheinbar zu einer rothen Flüssigkeit, welche übrigens in Masse niemals klar und durchsichtig ist; im Serum des geronnenen Blutes halten sie sich hingegen unverändert, sie behalten ebenfalls ihre Form, wenn man das Blut mit gewissen Salzauflösungen vermischt. Vermischt man Blut mit dem achtfachen Volum einer gesättigten Auflösung von Glaubersalz, so wird das Gerinnen aufgehalten. Die Flüssigkeit trennt sich in einen Absatz, der die ungeänderten Blutkörperchen enthält, und in eine klare darüber schwimmende Flüssigkeit, die man davon abfiltriren kann.

Die nähere Betrachtung der Hauptbestandtheile des Blutes giebt über dieses Verhalten Aufschlufs. Die Hauptbestandtheile des Blutes sind Fibrin und Albumin; beide befinden sich im lebenden Körper in Auflösung. In dieser Flüssigkeit schwimmen im geschlämmten Zustande die Blutkörperchen, denen es seine Farbe verdankt.

Das Gerinnen des Blutes beruht auf einer Abscheidung des Fibrins, es trennt sich von der Flüssigkeit in Gestalt einer Gallerte oder eines Netzwerks von unendlich feinen, farblosen, undurchsichtigen Fäden, welche die Blutkörperchen einschliefsen, diefs ist der *Blutkuchen.*

Wenn das Blut vor dem Gerinnen gepeitscht und geschlagen wird, so bildet sich kein Blutkuchen, obwohl die Abscheidug des Fibrins in keiner Weise hierdurch aufgehalten wird, allein die feinen Faden desselben werden zerrissen und zertheilt, sie werden gehindert, sich zu einem Netzwerke zu vereinigen, sie kleben zu gröberen, elastischen, weichen Massen zusammen, während die Blutkörperchen in dem Serum schwimmend bleiben.

Die Ursache des Gerinnens kann demnach auf diesem mechanischen Wege hinweggenommen und das Fibrin dargestellt werden.

*Blutkörperchen.* Beim Vermischen des venösen Blutes mit dem achtfachen Volum einer concentrirten Lösung von Glaubersalz behalten, wie schon früher bemerkt, die Blutkörperchen ihre Form und Beschaffenheit, das Fibrin des venösen Blutes scheidet sich nicht ab, es bleibt in Auflösung.

Nach der gewöhnlichen Vorstellung bestehen die Blutkörperchen aus einer durchsichtigen, dünnen, ungefärbten Hülle, welche eine in Wasser leichtlösliche Materie einschliefst, die den Farbstoff des Blutes enthält. Wenn man das Verhalten der Salze, gegen thierische Substanzen überhaupt ins Auge fafst, so kann man über die Wirkung, welche das reine Wasser auf die Blutkörperchen ausübt, nicht zweifelhaft seyn; man weifs, dafs viele Salze wasserhaltigen Thierstoffen das Wasser entziehen, dafs Salzauflösungen von Thierstoffen nicht aufgenommen werden.

Die Blutkörperchen schwimmen in einer salzhaltigen Flüssigkeit, dem Serum; zwischen dem inneren flüssigen und löslichen Theile derselben und dem Serum findet ein solches Gleichgewichtsverhältnifs statt, in Beziehung auf ihren Wassergehalt, dafs sich beide gegenseitig kein Wasser entziehen.

Durch Zusatz von Wasser wird dieses Verhältnifs geändert, der innere lösliche Theil der Blutkörperchen nimmt nämlich ebenfalls von diesem Wasser auf, wodurch sein Volumen zunimmt; eine Folge desselben ist das Zerreifsen der äufseren Hülle, der eingeschlossene Theil tritt aus und

mischt sich mit der Flüssigkeit, aber nach 24 Stunden kann man die zerrissenen Hüllen, wiewohl in der Form zusammengezogen und verändert, in dem mit Wasser gemischten Blute noch wahrnehmen. (*Joh. Müller*).

Aus einer Auflösung von Glaubersalz oder andern Salzen, selbst Zuckerauflösung, nehmen offenbar die Blutkörperchen kein Wasser auf, sie verhalten sich gegen sie, wie das Serum.

Aus dem mit seinem achtfachen Volum Glaubersalzlösung gemischten Blut setzen sich die Blutkörperchen in Gestalt eines rothen Bodensatzes nieder, der in der Flüssigkeit im reflectirten Licht einen perlmutterartigen Glanz zeigt. Die darüber schwimmende Flüssigkeit ist klar, farblos oder röthlich, sie verhält sich genau wie Serum. Das Fibrin, dessen Abscheidung durch das Glaubersalz verhindert wurde, scheint in den löslichen Zustand übergegangen zu seyn, wo es alle Eigenschaften mit dem Albumin theilt.

Durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt, stellen die Blutkörperchen eine an der Oberfläche hellrothe, nach innen dunkelrothe, plastische Masse von Honigconsistenz dar. (*Lecanu*).

Als ihre Hauptbestandtheile lassen sich darin Fibrin und Albumin, das letztere in Verbindung mit dem Farbstoff des Bluts, nachweisen.

Als Bestandtheil der Blutkörperchen giebt sich das Fibrin leicht in dem Absatze zu erkennen, wenn er mit einer Kochsalz- oder Glaubersalzlösung zerrieben und heftig geschüttelt wird, es entsteht in diesem Falle eine trübe, blutrothe Flüssigkeit, die bei ruhigem Stehen eine weifse, häutige Materie absetzt, welche identisch ist mit Fibrin. Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium entzieht den Blutkörperchen das Wasser und macht sie zusammenschrumpfen, wird aber diese scheinbar unlöslich gewordene Masse mit reinem Wasser ausgewaschen, so schwillt sie zuerst zu einer dem Johannisbeergelée ähnlichen Gallerte auf, die sich in mehr Wasser löst. Aus dieser Lösung setzt sich in der Ruhe Fibrin in weifsen Häuten ab. Die über dem ausgeschiedenen Fibrin stehenden Flüssigkeiten gerinnen in der Hitze und verhalten sich in Beziehung auf ihren Albumingehalt ganz wie das Serum. (*Lecanu*).

Der Fibringehalt der Blutkörperchen läfst sich nach einem andern von *Pr. Denis* angegebenen Verfahren noch leichter darthun. Prefst man nämlich Blutkuchen von venösem Blute in einer feinen Leinwand aus, so bleibt das Fibrin in dem Tuche zurück, und durch die Poren desselben fliefst ein Gemenge von Serum mit Blutkörperchen aus. Läfst man diese dicke, braunrothe Flüssigkeit zum viertenmale durch feine Leinwand gehen, um alles eingemengte Fibrin zurückzuhalten, und setzt ihr einen Ueberschufs von gepulvertem Salpeter zu, so wird sie nach 12 bis 14 Stunden dick und gallertartig, später schleimig. Bindet man in diesem Zeitpunkte die Masse in reine Leinwand ein und hängt sie dann 4 Stunden lang in reines Wasser, so dafs sich der flüssig gebliebene Theil rasch von dem gallertartigen trennt, so bleibt Fibrin im aufgequollenen Zustande in dem Tuche zurück. Im Wasser zertheilt es sich zu gallertartigen Fäden, die sich mit einem Glasstabe im farblosen Zustande herausnehmen lassen. Bei längerer Berührung mit Salpeter verschwindet dieses Fibrin vollständig und wird aufgelöst, was zu beweisen scheint, dafs es einerlei Beschaffenheit mit dem sich von selbst aus dem venösen Blute ausscheidenden Fibrin besitzt. (*Denis*).

*Berzelius* hat mit *Globulin* einen Bestandtheil des Bluts bezeichnet, der in seinen Eigenschaften von dem Albumin sich dadurch unterscheiden soll, dafs er in Salzlösungen von einer gewissen Concentration unlöslich ist, und beim Erhitzen zu einer körnigen Masse gerinnt. Um eine klare Ansicht über die Existenz oder Nichtexistenz des Globulins zu haben, mufs hervorgehoben werden, dafs *Berzelius* den Absatz aus dem Blute, dessen Gerinnung man durch Salzlösungen gehindert hat, für diesen besondern Bestandtheil hält, allein es läfst sich durch ein Mikroskop darthun, dafs

dieser Absatz aus unveränderten Blutkörperchen besteht, deren Unlöslichkeit durch ihre Form und die erwähnte Eigenschaft der Salzauflösungen bedingt ist. Mischt man die Blutkörperchen (den rothen Absatz aus dem Gemenge von Blut und Glaubersalz) mit Wasser, so entsteht eine dunkelrothe Auflösung, welche beim Sättigen mit Kochsalz oder Glaubersalz keine in Wasser lösliche Materie absetzt. Wäre Globulin mit den Eigenschaften, die man ihm zuschreibt, in dieser Auflösung vorhanden, so müfste Glaubersalz seine Abscheidung bewirken, was nicht der Fall ist.

*Blutroth.* Als ein den Blutkörperchen eigenthümlicher Bestandtheil muss die Materie angesehen werden, von welcher das Blut seine rothe Farbe erhält. Man kennt diesen rothen Farbestoff in reinem Zustande nicht; er ist so leicht veränderlich, dafs alle Bemühungen ihn darzustellen bis jetzt ohne Erfolg geblieben sind.

Das Wasser, womit man frischen Blutkuchen ausgewaschen hat, enthält den rothen Farbestoff des Bluts in Auflösung. In dieser Flüssigkeit läfst sich die Gegenwart von Albumin leicht darthun. Sie gerinnt in der Wärme zu einer körnigen Masse, gibt mit Essigsäure und dann mit viel Wasser vermischt einen Niederschlag von unlöslichem Albumin und wird durch Säuren, Quecksilbersalze, Gerbesäure, Kreosot genau wie das Serum gefällt, mit dem Unterschiede jedoch, dafs alle diese Niederschläge gefärbt sind. Der rothe Farbestoff ist offenbar in den Blutkörperchen in chemischer Verbindung mit dem Albumin enthalten, in welchem er diesem in allen Verbindungen, die es mit andern Körpern eingeht, folgt. Das Albumin-Blutroth ist mit Salzauflösungen mischbar ohne Fällung, durch Säuren und Alkalien wird es in seinem Verhalten wesentlich verändert, indem es in Berührung damit seine rothe Farbe sowohl, wie alle seine übrigen Eigenschaften einbüfst.

Frisch aus dem Blutkuchen dargestellt ist die Verbindung des Albumins mit dem rothen Farbestoff des Bluts dunkelroth, diese Farbe wird fast schwarzroth, wenn sie in verschlosssenen Gefäfsen aufbewahrt wird. Mit Sauerstoffgas oder Luft in Berührung, wird sie heller roth, ohne aber nur entfernt der des arteriellen Blutes ähnlich zu werden. Kohlensäuregas und schwefligsaures Gas färben die Auflösung schwarzroth, beinahe braun; Stickoxidulgas purpurroth; Alkohol und Säuren machen sie zu einer braunen Masse gerinnen; Alkalien färben sie ebenfalls braun, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkalium wird sie anfänglich grün, zuletzt schwarz. Kochsalz und andere Salze machen die Auflösung etwas heller roth; Salze mit alkalischer Basis bringen darin keinen Niederschlag hervor. Das Albumin ist an und für sich farblos, alle eben erwähnten Farbeveränderungen beziehen sich offenbar nur auf den damit verbundenen Farbestoff, dessen Farbenwechsel von einer Zersetzung oder darauf beruht, dafs er eine neue Verbindung eingeht; dies bezieht sich namentlich auf die Kohlensäure und das Stickoxidulgas.

Leitet man durch die Auflösung (von Albumin-Blutroth) einen Strom Chlorgas, so entsteht anfänglich ein braunes Coagulum, was bei fortgesetztem Einleiten von Chlor seine Farbe in grau ändert. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist gelblich, sie enthält aufser Phosphorsäure, Alkalien, Kalk, einen Bestandtheil, der in dem reinen Fibrin und Albumin gänzlich fehlt, und dies ist eine beträchtliche Menge Eisen, was sich durch Blutlaugensalz und die gewöhnlichen Reagentien entdecken läfst.

Die Gegenwart des Eisens in der Asche vom Blute ist schon sehr lange bekannt, als Bestandtheil der Blutkörperchen wurde es erst später erkannt.

Durch diesen Eisengehalt unterscheidet sich der Farbestoff des Bluts von allen übrigen Bestandtheilen des Thierkörpers; es gibt aufser dem Blutroth keinen, welcher Eisen enthält, und kann ein Eisengehalt irgendwo nachgewiesen werden, wie in der Muskelfaser, so ist derselbe abhängig von der Gegenwart von Blutroth. Nur Haare und Horn, die keine

Rolle in dem lebenden Körper mehr spielen, geben in ihrer Asche einen Eisengehalt zu erkennen. Das Eisen findet sich als Bestandtheil aller Thiere, welche rothes Blut haben, seine Gegenwart kann in der thierischen Oekonomie nicht zufällig seyn, und sicher nimmt es in den Processen der Ernährung und Respiration einen wichtigen Platz ein.

Das Albumin-Blutroth, in gelinder Wärme eingetrocknet, stellt eine feste, schwarzrothe Masse dar, im Bruche glasig glänzend, leicht in Pulver zu verwandeln, was sich in Wasser wieder löst. Mit Alkohol und Aether digerirt lösen beide aus dem Albumin-Blutroth geringe Quantitäten von fetten Substanzen auf; durch Erwärmen auf 60° fängt die Auflösung des Albumin-Blutroths an, sich zu trüben, bei 66,5 erfolgt vollständige Gerinnung; es entsteht eine wenig zusammenhängende Masse von rother Farbe, die bei 80° sich von dem gröfsten Theile der Flüssigkeit vollständig trennt, die letztere ist gelb gefärbt. Das gekochte Albumin-Blutroth wird beim Trocknen schwarzroth, beim Pulvern wird es heller roth, es ist im kalten und warmen Wasser unlöslich; leicht löslich hingegen in ätzenden, fixen Alkalien. Wird das gekochte Albumin-Blutroth noch feucht in verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung aufgelöst und abgedampft, so coagulirt diese Auflösung beim Verdampfen, eine Eigenschaft, die dem Albumin für sich abgeht. Die von dem Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit ist grün gefärbt wie Galle. (*Berzelius.*)

Die wässrige Auflösung von Albumin-Blutroth gerinnt durch Zusatz von Alkohol, das entstandene rothbraune Coagulum hat seine Löslichkeit im Wasser vollständig verloren. Anhaltend mit Alkohol ausgekocht, löst dieser eine geringe Menge einer Materie daraus auf, die nach der Entfernung des Alkohols als braunes im Wasser und albuminhaltigen Flüssigkeiten unlösliches Pulver zurückbleibt. Getrocknetes Albumin-Blutroth hinterläfst eine gelbgefärbte Asche, welche von Kalbsblut 2,2 Proc. (*Michaelis*), von Menschenblut 1,3 Proc. (*Berzelius*), von Ochsenblut 1 Proc. beträgt. Diese Asche bestand nach der Analyse von *Berzelius*:

| | *Asche des Albumin-Blutroths* Menschenblut | | Ochsenblut |
|---|---|---|---|
| Kohlensaures Natron | 0,230 | | — |
| Phosphorsaurer Kalk | 0,077 | | 0,060 |
| Kalk | 0,155 | | 0,200 |
| Basisch-phosphorsaures Eisenoxid | 0,077 | | 0,075 |
| Eisenoxid | 0,384 | | 0,500 |
| Kohlensäure und Verlust | 0,077 | Kohlensaures und phosphors. Alkali | 0,165 |
| | 1,000 | | 1,000 |

Man beobachtet leicht, dafs die relativen Verhältnisse in den anorganischen Bestandtheilen des Albumin-Blutroths ungleich sind; das Albumin-Blutroth von Ochsenblut ist reicher an Eisen und ärmer an Alkalien, als das vom Menschenblute.

Wenn man eingetrocknetes Blut oder Albumin-Blutroth zu feinem Pulver verreibt und nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so erhält man eine weiche, teigartige Masse, welche, an der Luft stehend, Feuchtigkeit anzieht und zu einer rothen Gallerte aufquillt. Geschieht das Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure bei Vermeidung aller Erhitzung, so bemerkt man keine Erscheinung, die auf eine Zersetzung schliefsen liefse, namentlich keine Entwickelung von schwefliger Säure. Der entstandene Brei ist dunkelbraunroth. Die durch Anziehen von Feuchtigkeit gebildete Gallerte besitzt dieselbe Farbe; wird sie mit reinem Wasser nach und nach zerrieben, so schrumpft sie zu einer schwarzrothen, zerreiblichen Masse ein, die in einer farblosen, wasserhellen Flüssigkeit schwimmt; diese Flüssigkeit, welche den gröfsten Theil der Schwefelsäure enthält, gibt, mit Ammoniak und Alkalien versetzt, gelbe Niederschläge von Eisenoxidhydrat; durch Blutlaugensalz entsteht ein Niederschlag von

Berlinerblau u. s. w. der unlösliche Rückstand mit reinem Wasser gewaschen, färbt dieses nach Entfernung der überschüssigen Säure dunkelroth, ohne sich vollkommen aufzulösen; seine Farbe wird übrigens durch das Waschen heller. Nach dem Glühen des bis zum Gefärbtwerden des Wassers ausgewaschenen und getrockneten Rückstandes bleibt eine Asche, die an manchen Stellen weifs, an andern gelblichweifs ist. Die gelblichweifse Farbe dieser Asche rührt von der unvollkommenen Ausziehung des Eisens her, vorzüglich davon, dafs einzelne Theile des mit Schwefelsäure durchtränkten Blutes keine gallertartige Beschaffenheit angenommen hatten, und bei Zusatz von Wasser zu der aufgequollenen Masse beim Einschrumpfen mit eingeschlossen wurden. Aus diesem Verhalten geht hervor, dafs sich das Eisen des Blutfarbstoffes vollkommen, und zwar als Oxid, ausziehen läfst, ohne dafs mit diesem Austreten sich seine Farbe merklicher ändert.

*Sanson* hat durch Behandlung des, von seinem Eisengehalte durch Schwefelsäure auf obige Weise befreiten Blutes mit kochendem Alkohol, nachdem zuvor der Rückstand bis zum Röthen des Wassers gewaschen worden war, eine dunkelrothe Auflösung erhalten, die mit Ammoniak neutralisirt, nach dem Verdampfen des Alkohols eine Materie hinterliefs, die sich in allen Verhältnissen in Alkohol mit rother, in schwachen alkalischen Laugen mit blutrother, in sauren Flüssigkeiten mit rosenrother Farbe löste, und die nach dem Einäschern keine gefärbte Asche hinterliefs. Dieser Farbestoff löst sich ebenfalls in Aether und selbst in boraxsauren und kohlensauren Alkalien mit lebhaft rother Farbe. Dieses Verhalten ist in einigen Beziehungen dem des eigentlichen Blutfarbestoffs ähnlich, so hat z. B. *L. Gmelin* beobachtet, dafs, wenn Blut mit sehr viel Alkohol vermischt und gekocht wird, alsdann der Alkohol roth gefärbt und der Rückstand grau ist; und *Hünefeld* hat beobachtet, dafs unter gewissen Umständen, die nicht näher erörtert sind, das Albumin-Blutroth seine Farbe an Aether abgiebt. Dieser rothe eisenfreie Körper ist offenbar ein Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Blutfarbestoff, und in dem Zustande, wie ihn *Sanson* erhielt, nicht in dem Blute enthalten.

Jedenfalls geht aus dem ganzen Verfahren zu seiner Darstellung hervor, dafs concentrirte Säuren dem Blutfarbestoff alles Eisenoxid zu entziehen vermögen, unter Zurücklassung von verändertem Albumin.

Ein anderes Zersetzungsprodukt, welches alles Eisen des Blutfarbestoffs enthält, ist von *Lecanu* dargestellt und als *Hämatosin* beschrieben worden. Man erhält es, wenn geschlagenes Blut durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure coagulirt, und das braune Coagulum mit Alkohol angerührt und mehrmals ausgeprefst wird, um das Wasser zu entfernen, sodann mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden, wiederholt so lange ausgekocht wird, als sich dieser noch färbt; es bleibt ein grauer Rückstand, der alle Eigenschaften von schwefelsaurem Albumin besitzt, zurück. Wird der braunroth gefärbte, weingeistige Auszug mit Ammoniak in schwachem Ueberschufs versetzt, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Ammoniak und Albumin, den man von der Flüssigkeit durch Filtriren trennt; die davon ablaufende Flüssigkeit giebt, zur Trockne abgedampft, eine braune Masse, der man durch Behandlung mit Wasser, sodann mit Alkohol, zuletzt mit Aether alle darin löslichen Theile entzieht. Es bleibt nach dieser Behandlung ein Rückstand, den man zur weiteren Reinigung in ammoniakhaltigem Alkohol löst. Man filtrirt aufs Neue und verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, wo nach Behandlung mit Wasser, *Lecanu's* Hämatosin in reinem Zustande bleibt. Dieses Zersetzungsprodukt ist fast geruch- und geschmacklos, braun, von der Farbe des Schnupftabaks, in Stücken von Metallglanz wie Rothgültigerz, in Wasser, Alkohol, Aether und Terpentinöl unlöslich, in Alkalien mit braunrother, nach *Lecanu* blutrother Farbe löslich. Alkohol, welcher Mineralsäuren enthält, löst das Hämatosin mit braunrother Farbe; aus diesen Auflösungen wird es durch Wasser gefällt. Durch Zusatz von

Glaubersalz wird es in gewöhnlichem Alkohol löslich. Durch Chlor wird es zersetzt, es bleiben weifse, unlösliche Flocken, und die überstehende Flüssigkeit enthält Eisen. Beim Einäschern bleibt rothes Eisenoxid, welches frei von Phosphorsäure ist.

Die Abwesenheit der Phosphorsäure in diesem eisenhaltigen Zesetzungsprodukte des Blutfarbestoffs hat man bemerkenswerth gefunden, allein sie rührt von der Methode der Darstellung her. Beim Fällen von Blut, welches reich an phosphorsauren Salzen ist, mit verdünnter Schwefelsäure, wird alle Phosphorsäure ausgeschieden, indem die Schwefelsäure ihren Platz einnimmt; das ausgewaschene Coagulum enthält keine Phosphorsäure mehr, und in den daraus dargestellten Präparaten mufs sie ebenfalls fehlen. Nach *Lecanu's* Verfahren erhält man aus dem menschlichen Blute ein Hämatosin, welches nach dem Einäschern 10 pCt. Eisenoxid hinterläfst, das aus Ochsenblut hinterläfst 12,85 und 12,67 pCt., das aus Hühnerblut 8,34 Eisenoxid, was offenbar beweist, dafs es ein in seiner Zusammensetzung höchst abweichendes Produkt ist, dessen Eigenschaften, aus dem Blute verschiedener Thierarten dargestellt, übrigens im Wesentlichen identisch sind. (*Lecanu*). Da nun das Hämatisin aus Hühnerblut $1/_{37}$, das Menschenblut $1/_4$ weniger Eisenoxid enthält, als das aus Ochsenblut, so hat wohl dieser Bestandtheil auf die wesentlichen Eigenschaften des *Hämatosins* keinen bedingenden Einflufs.

Das Verhalten des getrockneten Blutes oder Albumin-Blutroths gegen concentrirte Schwefelsäure, welche Eisenoxid daraus aufnimmt, so wie das Verhalten des Bluts gegen Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle läfst keinen Zweifel über den Zustand, in welchem das Eisen in dem Farbestoff des Blutes enthalten ist. Man kennt in den alkalischen Eisencyaniden gewisse Verbindungen des Eisens, in denen es ein anderes Verhalten zeigt, als in dem Zustande von Oxid, Chlorid, Jodid u. s. w. Das Eisen ist offenbar in dem Chlorid und Jodid in dem nämlichen Zustande enthalten, als im Eisenoxid; wir können eine in die andere mit grofser Leichtigkeit überführen; diese Verbindungen (das Oxid, Chlorid, Jodid und Bromid) werden durch lösliche Schwefelmetalle in Schwefeleisen verwandelt. Das Eisen in den Cyanverbindungen wird durch kein Reagens angezeigt, Kali, Natron u. s. w. bringen darin keinen Niederschlag hervor, lösliche Schwefelmetalle verwandeln es nicht in Schwefeleisen.

Der Blutfarbestoff enthält Eisenoxid, denn mit löslichen Schwefelmetallen oder in dem Blute mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, wird es schwarzgrün, zuletzt schwarz, es entsteht Schwefeleisen. Dieses Verhalten zeigen alle Verbindungen des Eisens, die in ihrer Constitution den Eisenoxiden ähnlich sind. Wäre es in einem den Ferrocyaniden ähnlichen Zustande im Blute enthalten, so würden lösliche Schwefelmetalle nicht die geringste Wirkung darauf äufsern. Das Verhalten des rothen Farbestoffs im Blut gegen Alkalien, Blutlaugensalz und Gallustinctur, welche keine den gewöhnlichen Eisenreactionen ähnliche Erscheinung im Blute hervorbringen, erklärt sich leicht dadurch, dafs in einer alkalischen Flüssigkeit das Eisen weder durch Gallustinctur noch durch Blutlaugensalz angezeigt wird; das Blut ist aber eine alkalische Flüssigkeit. Ferner weifs man, dafs, wie *G. Rose* gezeigt hat, das Eisenoxid in alkalischen Flüssigkeiten, welche organische Materien enthalten, leicht löslich ist, und durch Alkali also aus dem Blute in keiner Weise ein Niederschlag von Eisenoxid entstehen kann. Was die Chemiker eigentlich darunter verstehen, dafs sie annehmen, das Eisen sey im Blute als metallisches Eisen enthalten, ist um so schwerer zu begreifen, da man wohl fragen kann, in welchem Zustande man sich denn das Eisen im Eisenoxide denkt?

Wie erwähnt, ist der reine Farbestoff des Bluts bis jetzt nicht isolirt worden, und die Kenntnifs seiner Zersetzungsprodukte von sehr geringem Interesse.

Aus dem menschlichen Blute erhielt *Lecanu* im Durchschnitt 2,27 pCt. seines Hämatosins. Nach demselben Chemiker enthalten 1000 Blut 127,897 Albumin-Blutroth (Blutkörperchen), welche nach *Berzelius* 0,555 pCt., im Ganzen also 0,69 Eisenoxid enthalten. Da nun das Hämatosin 10 pCt. Eisenoxid beim Verbrennen hinterläfst, so sollten 2,27 Th. 0,227 Eisenoxid liefern, die in 1000 Thle. Blut oder in 127,897 Albumin-Blutroth enthalten seyn müssen; diefs ist nur ⅓ der Quantität, die das letztere wirklich enthält; es geht daraus hervonr, dafs ⅔ von dem Eisen in dem Farbestoff des Bluts bei der Darstellung des Hämatosins aufser Verbindung treten und entfernt werden. In der That läfst sich in der sauren Flüssigkeit, nach der Fällung des Bluts mit verdünnter Schwefelsäure, Eisen mit den gewöhnlichen Reagentien in beträchtlicher Menge nachweisen.

Aufser den genannten Bestandtheilen enthält das Blut fette Materien, die aus eingetrocknetem Serum, Fibrin und Albumin-Blutroth durch Aether und Alkohol leicht ausziehbar sind. Eine von diesen fetten Substanzen ist Gallenfett, *Cholsterin;* es finden sich ferner darin fette Säuren, theils frei, theils mit alkalischen Basen vereinigt, und ein in seinem Verhalten eigenthümliches Fett, was *Lecanu* mit *Serolin* bezeichnet.

Das Hämatin aus Ochsenblut, von *Lecanu*, enthält nach der Analyse von *Mulder:*

| *Hämatin* | *in 100 Theilen.* | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 66,49 | 65,91 |
| Stickstoff | 10,54 | 10,54 |
| Wasserstoff | 5,30 | 5,37 |
| Sauerstoff | 11,01 | 11,75 |
| Eisen | 6,66 | 6,58 |

*Mulder* berechnet hieraus die Formel $C_{44}\ H_{44}\ N_6\ O_6\ Fe$, welche mit Protein in keine Beziehung gebracht werden kann.

Aus dem Blute entsteht in dem Ernährungsprocesse die Substanz der Zellen und Gewebe, das Fibrin und die Nervensubstanz; es ist von Interesse, seine Zusammensetzung mit der des Muskelfleisches zu vergleichen, in welchem wir seine Bestandtheile, und zwar in einem ähnlichen Verhältnisse wiederfinden müssen. Man kann das Muskelfleisch als Blut betrachten, was eine höhere organisirte Form angenommen hat. In der That hat die Analyse ergeben, dafs die Zusammensetzung der Muskelfaser vom Ochsen nicht mehr von der des Ochsenblutes abweicht, als zwei Analysen vom Blute allein, oder vom Muskelfleische unter einander abweichen.

| | *Ochsenblut in 100 Theilen.* | | *Ochsenfleisch.* | |
|---|---|---|---|---|
| | *(Dr. Playfair.)* | *(Böckmann.)* | *(Playfair.)* | *(Böckmann.)* |
| Kohlenstoff | 51,950 | 51,965 | 51,83 | 51,893 |
| Wasserstoff | 7,165 | 7,330 | 7,56 | 7,590 |
| Stickstoff | 17,172 | 17,173 | 17,15 | 17,160 |
| Sauerstoff | 19,295 | 19,115 | 19,23 | 19,127 |
| Asche | 4,418 | 4,413 | 4,23 | 4,230 |

Es wurde zu diesen Analysen fettfreie Muskelfaser gewählt, welche bei 100° bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit getrocknet war.

Das Blut war ein Gemenge von arteriellem und venösem Blute, so wie es beim Schlachten erhalten wird; man liefs es frisch in kleinen Portionen in einem erwärmten silbernen Gefäfse eintrocknen, wo es sich nach einigen Minuten in Gestalt einer glänzenden, brüchigen, uncoagulirten Masse umwandelte, die sich leicht zum feinsten Pulver reiben liefs. In diesen Analysen ist der Stickstoff nach der qualitativen Methode bestimmt, nach der man einerlei Verhältnifs Kohlensäure und Stickgas (1 : 7) erhielt.

Nach der quantitativen Methode ist der Stickstoffgehalt etwas gröfser, was aber auf die Schlüsse, die man daraus ziehen kann, ohne den geringsten Einflufs ist.

| | *Serum.* | *Blutkuchen.* |
|---|---|---|
| Nach *Lecanu* enthalten 1000 Blut | 867,51 | 132,49 |
| Nach *Prévost* und *Dumas* | 870,8 | 129,2 |
| Nach Beiden im Mittel enthalten 1000 Blut | 869,1547 | 130,8453 |

1000 Theile menschliches Blut enthalten ferner:

| | | |
|---|---|---|
| 869,1547 Serum enthalten | 790,3707 | Wasser. |
| | 10,9800 | phosphorhaltiges Fett, Cholsterin, Serolin, freie Oel- und Margarinsäure, Kochsalz, Chlorkalium, Salmiak, kohlens. Natron, kohlens. Kalk, Bittererde, phosphors. Natron, Kalk, schwefels. Kali, milchs. Natron, Salz mit fixen und flüchtigen Fettsäuren. |
| | 67,8040 | Albumin. |
| 130,8453 Blutkuchen enthalten | 2,9480 | Fibrin. |
| | 2,2700 | Hämatosin (veränderter Blutfarbestoff). } Fett, alkalische Erdsalze enthaltend. |
| | 125,6273 | Albumin und Fibrin der Blutkörperchen. } |
| 100,0000 | 1000,0000 | |

Nach *Lecanu* ist der Wassergehalt in dem Blute des Mannes geringer, als in weiblichen Individuen, das Albumin des Serums ist in dem Blute beider sehr nahe gleich; die Menge des Blutkuchens (trocken) ist im männlichen Blute gröfser, wie im weiblichen. In Zahlen ausgedrückt, sind diese Verhältnisse nahe die folgenden:

| | *Im männlichen Blute,* | | *im weiblichen Blute.* | |
|---|---|---|---|---|
| | *Maximum.* | *Minimum.* | *Maximum.* | *Minimum.* |
| Wassergehalt | 805,263 | 778,625 | 853,135 | 790,394 |
| Albumin im Serum | 78,270 | 57,890 | 74,740 | 59,159 |
| Blutkuchen (trockner) | 148,450 | 115,850 | 128,999 | 68,349 |

| | | |
|---|---|---|
| Mittel-Wassergehalt | 791,944 . . . . . . . . . . | 821,764 |
| „ Albumin | 68,080 . . . . . . . . . . | 66,949 |
| „ Blutkuchen | 132,150 . . . . . . . . . . | 99,169 |

Der Wassergehalt in dem Blut von lymphatischen Individuen ist grösser, als bei sanguinischen, das Verhältnifs des Albumins im Serum ist in beiden das nämliche, das Blut von sanguinischen enthält mehr Blutkuchen (Albumin, Fibrin, Farbestoff der Blutkörperchen zusammengenommen), als das Blut von lymphatischen.

Alle Bestimmungen von *Lecanu* beziehen sich auf venöses Blut.

| | *In dem Blut lymphatischer,* | | *sanguinischer Individuen.* | |
|---|---|---|---|---|
| | *Männliches,* | *weibliches,* | *männliches,* | *weibliches.* |
| Wassergehalt | 800,566 | 803,710 | 786,584 | 793,007 |
| Albumin im Serum | 71,7015 | 68,660 | 75,850 | 71,264 |
| Blutkuchen | 136,497 | 126,174 | 116,667 | 117,300 |

Nach *Denis* ist das Foetal-Blut reich an Blutkörperchen, seine Zusammensetzung ist der des Blutes der Placenta gleich, bis zum 5ten Monat nimmt der Wassergehalt zu, von da bis zum 40sten Jahr nimmt er wieder ab. Von dem 40—70sten Jahr an wächst der Wassergehalt wieder. In gleichen Mengen Blut vom 5monatlichen Foetus, 40- und 70jäh-

rigen Individuen sind die beiden ersteren, wenn ihr Gehalt an Blutkörperchen verglichen wird, mit dem des Foetus vor dem 5ten Monat und dem Blut eines Individuums nach dem 40sten Jahr, reicher an Blutkörperchen. Der Albumingehalt im Serum scheint keinem Wechsel zu unterliegen.

In Beziehung auf die Nahrung ist der Wassergehalt gröſser bei schlecht genährten Individuen, der Gehalt an fester Substanz demnach gröſser in dem Blut von gut genährten.

Bestimmte, constante Unterschiede des venösen von dem arteriellen Blute, in Beziehung auf sein specifisches Gewicht, Wärmecapacität, Gerinnbarkeit, sind nicht beobachtet worden; Wasser und Fibringehalt sind hingegen in beiden ungleich.

Das venöse Blut enthält mehr Wasser, wie das arterielle, das letztere ist reicher an Blutkörperchen.

| | | *Pferdeblut.* | |
|---|---|---|---|
| | | *Wasser.* | *Feste Substanz.* |
| Arterielles Blut aus der Aorta | I. | 783,83 | 216,17 |
| „ „ aus der Carotis | II. | 785,50 | 214,50 |
| | I. | 795,67 | 204,32 |
| | II. | 804,55 | 195,45 |

Das arterielle Blut enthält mehr Fibrin, als das venöse.

| | | *Venöses.* | *Arterielles.* |
|---|---|---|---|
| I. | 1000 Blut geben (*Lecanu*) Fibrin | 5,12 | 10,69 |
| II. | „ „ „ „ | 4,59 | 5,20 |

Das arterielle Blut enthält mehr Blutkuchen (Fibrin, Blutfarbestoff und Albumin in den Blutkörperchen), als das venöse.

| | 1000 Blut enthalten | | | |
|---|---|---|---|---|
| | *arterielles* | | *venöses* | |
| | *aus der Aorta,* | *Carotis,* | *untern Hohlvene,* | *Jugularis.* |
| Blutkörperchen | 122,68 | 126,6 | 106,759 | 111,00 |

Das Blut enthält Gase, darunter Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, die durch die Luftpumpe ausgeschieden werden können, oder welche einem Strome von Wasserstoffgas, was man durchleitet, folgen. (*Magnus*).

Das arterielle Blut enthält mehr durch die Luftpumpe ausscheidbare Kohlensäure, als das venöse, überhaupt ist es an Gasen reicher.

1000 Vol. Pferdeblut geben nach *Magnus*

| | *aus venösem,* | *aus arteriellem Blute.* |
|---|---|---|
| Kohlensäure | 47 Vol. | 70,2 |
| Sauerstoff | 12 „ | 25,0 |
| Stickstoff | 7 „ | 9,9 |

1000 Vol. Kalbs-Blut:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlensäure | 55,6 Vol. | 71,0 |
| Sauerstoff | 9,6 „ | 28,1 |
| Stickgas | 6,4 „ | 18,1 |

Der Sauerstoffgehalt des Blutes erscheint höchst problematisch, wenn man erwägt, daſs das Fibrin die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff einzunehmen und diesen Sauerstoff in Kohlensäure zu verwandeln, und der Blutfarbestoff ausgezeichnet ist durch die Leichtigkeit, mit der er den atmosphärischen Sauerstoff aufnimmt. Wenn das venöse Blut Sauerstoff in freiem, unverbundenem Zustande enthält, so begreift man nicht, wie durch Hinzuführung von mehr Sauerstoff seine Farbe sich ändern, wie dieser in Verbindung treten kann, während der darin vorhandene keine Verbindung mit seinen Bestandtheilen einzugehen scheint.

## *Der Ernährungsprocefs der Pflanzen und Thiere.*

Die Pflanzen sind, in Hinsicht auf die Quelle, aus welcher ihre Bestandtheile entspringen, ausschliefslich auf die anorganische Natur angewiesen, und zwar ist es die Kohlensäure und das Ammoniak der Atmosphäre, durch welche sie mit *Kohlenstoff* und *Stickstoff*, und das Wasser, durch welches sie mit *Wasserstoff*, so wie Schwefelsäure, durch welche sie mit *Schwefel* versehen werden. Kohlensäure, Ammoniak und Wasser sind aber nicht die einzigen Bedingungen des Wachsthums und der Ernährung der Vegetabilien, sie bedürfen zur Bildung der Blätter, Stengel, der Wurzeln und Früchte noch einer gewissen Menge mineralischer Stoffe, die wir als nie fehlende Bestandtheile darin finden; diese sind namentlich phosphorsaure Alkalien und Erden, so wie Eisenoxid, die Hauptbestandtheile der Saamen, so wie Alkalien und alkalische Erden, die in der Form von Salzen mit organischen Säuren verbunden in den Pflanzen vorkommen. Diese Bestandtheile bleiben nach dem Verbrennen der Pflanze als Asche zurück, in welcher sich stets noch eine gewisse Menge schwefelsaurer Alkalien finden, deren Schwefelsäure durch die Oxidation des Schwefels der Schwefel- und Stickstoff-haltigen Pflanzenbestandtheile beim Einäschern gebildet wurde. In einem Boden, worin Alkalien, alkalische Erden, phosphorsaure und schwefelsaure Salze fehlen, gedeihen die Pflanzen nicht, fehlen die phosphorsauren Salze, so bilden sich die Saamen nicht aus.

In dem Keimungsprocefs wird Sauerstoff absorbirt und eine gewisse Menge Kohlensäure gebildet, keimende Saamen auf blaues Lackmuspapier gelegt, färben es roth, eine Wirkung, welche nach *Bequerel* von Essigsäure herrührt. Das Amylon wird während dem Keimungsprocefs in Zucker und Gummi verwandelt, die schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile der Saamen, in sofern sie unlöslich waren, werden löslich; beide werden zur Ausbildung der Wurzelfasern und ersten Blätter verbraucht, die weitere Entwicklung der Pflanze hängt ab von der Aufnahme von Nahrung durch die auf Kosten der Bestandtheile des Saamens gebildeten Organe der Ernährung.

Die Blätter und Wurzeln nehmen Kohlensäure aus der Luft und dem Boden auf, welche unter Mitwirkung des Sonnenlichtes eine Zerlegung erfährt. Der Kohlenstoff der Kohlensäure bleibt in der Pflanze zurück, während ihr Sauerstoff gasförmig abgeschieden wird.

Aufser dem Ammoniak, einem Bestandtheil der Atmosphäre, kennt man keine andere Quelle, welche den Pflanzen Stickstoff liefert, es wird mit der Kohlensäure aufgesaugt und geht mit ihrem Kohlenstoff, so wie mit Schwefel aus zerlegter Schwefelsäure zu einem Bestandtheil des vegetabilischen Albumins, Fibrins, Caseins, des schwefelhaltigen Bestandtheils der Cruciferen etc. oder ohne die Mitwirkung des Schwefels in Caffein, Asparagin etc. über.

An allen diesen Bildungen nimmt das Wasser entweder durch seine Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, oder in sofern Antheil, als es die nothwendigen Bewegungen in der Pflanze (Saftcirculation) vermittelt, oder dadurch, dafs es Alkalien, alkalische Erden, phosphorsaure Salze und Kieselerde aus dem Boden zuführt.

Der Uebergang der Kohlensäure in einen Bestandtheil der Pflanze scheint nicht sprungweise zu geschehen, es ist im Gegentheil wahrscheinlich, dafs die Alkalien und alkalischen Erden nothwendig sind, um diesen Uebergang zu vermitteln, dafs die organischen Säuren, die wir damit vereinigt finden, die Zwischenglieder dieses Uebergangs sind, in der Art, dafs sich aus der Kohlensäure beim Hinzutreten der Bestandtheile des Wassers Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure etc., zuletzt Zucker, Amylon und Holzfaser bildet.

Aus der Kenntnifs der Nahrung, welche die Pflanzen bedürfen, entspringen einige für die Agricultur wichtige Regeln.

1) Durch Zufuhr von verwesenden Vegetabilien wird das Wachsthum der Pflanzen beschleunigt, ihr Kohlenstoffertrag gesteigert, insofern durch sie in dem Boden eine Quelle von Kohlensäure gegeben wird. Um eine den Pflanzen nützliche Wirkung auszuüben, dürfen diese verwesenden Stoffe nur in einem gewissen Verhältnisse im Boden vorhanden seyn. Ist ihre Quantität zu grofs, so wird die Luft im Boden ihres Sauerstoffs vollständig beraubt, die Wurzeln faulen und die Pflanze stirbt ab.

2) Durch Zufuhr von verwesenden Schwefel- und Stickstoff-haltigen (animalischen) Körpern schafft man im Boden eine Quelle von Ammoniak, welche nebst der gleichzeitig sich bildenden Kohlensäure zur Beschleunigung der Entwickelung der Pflanze und Vergröfserung ihrer Masse an Schwefel- und Stickstoff-haltigen Bestandtheilen beiträgt.

3) Da der Uebergang des Kohlenstoffs der Kohlensäure zu einem Bestandtheile der Pflanze vermittelt wird durch die Alkalien oder alkalischen Erden, da ferner ohne Hinzufuhr von phosphorsauren Salzen sich keine Saamen und damit keine ihrer Stickstoff- und Schwefel-haltigen Bestandtheile bilden, so ist klar, dafs mit aller Zufuhr von Kohlensäure und Ammoniak das Gedeihen der Pflanzen nur dann beschleunigt und gefördert wird, wenn die hierzu nöthigen Mineralbestandtheile gleichzeitig gegeben sind.

Ein fruchtbarer Boden enthält alle zur Entwickelung und zum Gedeihen der Culturpflanzen nöthigen Mineralbestandtheile; fehlen in dem Boden kieselsaure Alkalien, so ist er unfruchtbar für die Gramineen, welche kieselsaures Alkali zur Bildung des Halms bedürfen; ist er arm an Alkalien, so gedeihen Rüben, Kartoffeln u. s. w. nicht. Die Leguminosen, Erbsen, Klee bedürfen des Kalkes u. s. w. Für die Gewinnung von Saamen (Getreide, Erbsen, Bohnen) mufs der Boden eine reichliche Menge phosphorsaurer Salze enthalten; die krautartigen Pflanzen und Wurzelgewächse, überhaupt alle die, welche man in der Agricultur nicht zum Saamentragen kommen läfst, haben die geringste Menge phosphorsaurer Salze nöthig.

Da der Kohlenstoff und Stickstoff der Pflanzen aus der Kohlensäure und dem Ammoniak der Atmosphäre stammt, welche alle Pflanzen umgiebt und allgegenwärtig ist, da ferner die Atmosphäre in beständiger Bewegung und überall und an allen Orten gleich reich an diesen Nahrungsstoffen ist, so ist klar, dafs die Fruchtbarkeit des Bodens in geradem Verhältnifs steht, nicht zu seinem Gehalte an Kohlenstoff- oder Stickstoff-reicher Nahrung, die den Pflanzen niemals fehlen kann, sondern zu den im Boden vorhandenen, mineralischen Nahrungsstoffen.

Hieraus erklärt sich der Nutzen der Asche der Holzpflanzen, so wie die Wirkung, welche die Excremente der Thiere und Menschen auf die Fruchtbarkeit der Felder ausüben.

Die Pflanzenaschen enthalten die mineralischen Nahrungsmittel der wildwachsenden Pflanzen, und da diese in ihrer Qualität gleich und nur in ihrem relativen Verhältnisse verschieden sind von den mineralischen Nahrungsmitteln, welche die Culturpflanzen aus dem Boden bedürfen, so ist klar, dafs wir mit der Zufuhr von Asche einem unfruchtbaren Boden die Bedingungen geben, von denen das Gedeihen der Culturpflanzen abhängig ist. Der Boden empfängt hierdurch das Vermögen, Kohlenstoff und Stickstoff aus der Luft auf seine Oberfläche in der Form von Pflanzen zu condensiren, ein Vermögen, was er nicht besitzt, wenn die den Pflanzen nöthigen Bodenbestandtheile fehlen.

Da nun zuletzt die Excremente der Thiere und Menschen, der Harn und die Faeces zusammengenommen, betrachtet werden können als die mehr oder weniger vollkommen verbrannte Asche der genossenen Speise, da ferner diese Speise aus Pflanzen besteht, oder aus Theilen von Thieren, die ebenfalls von Pflanzen stammen, so ist klar, dafs wir in dem Urin und den festen Excrementen dem Felde zurückgeben, was wir ihm

in den geernteten Früchten genommen haben. Das gestörte Gleichgewicht in der Zusammensetzung des Feldes wird durch den Dünger wieder hergestellt. Ist der Ersatz unvollkommen, so nimmt die Fruchtbarkeit des Feldes ab; führen wir mehr hinzu, so verbessern wir den Boden.

Die Stickstoff- und Schwefel-haltigen Bestandtheile der Pflanzen sind identisch mit den Blutbestandtheilen, sie sind in dem Saamen und dem Safte stets begleitet von Alkalien und phosphorsauren Salzen, welche zur Erzeugung des Blutes unentbehrlich sind. Durch die vitale Thätigkeit im Thiere verwandeln sich diese Bestandtheile der Pflanzen in Blut, aus dem die übrigen Gebilde des Thieres sich entwickeln.

Das Thierleben unterscheidet sich in chemischer Hinsicht von dem Pflanzenleben, in sofern es abhängig ist von einer unaufhörlichen Einsaugung von Sauerstoff, welcher in der Form von Wasser und Kohlensäure wieder aus dem Körper tritt, während in der Pflanze Wasser und Kohlensäure absorbirt und Sauerstoff ausgeschieden werden.

In den Thieren gehen unausgesetzt zwei Processe vor sich, der Respirations- oder Zerstörungsprocefs und der Ernährungs- oder Bildungsprocefs; von dem Gleichgewicht zwischen beiden hängt die Gesundheit ab.

Durch die Verbindung des Sauerstoffs mit den Bestandtheilen der Speisen oder den Bestandtheilen des Körpers wird die thierische Wärme erzeugt. In dem Nutritionsprocefs wird der tägliche Abgang, den der Körper erlitten hat, wieder ersetzt.

Die Nahrung der fleischfressenden Thiere besteht aus Proteinverbindungen (Fleisch und Blut) und Fett, ihre Nahrung verwandelt sich in Blut, aus dem sie stammt, und es sind bei dieser Thierklasse die Produkte der Organe, welche eine Umsetzung oder Veränderung erlitten haben, welche zur Verbindung mit dem Sauerstoff, zur Erzeugung der thierischen Wärme, zum Widerstande gegen die Einwirkung der Luft dienen.

Aufser den Produkten der Umsetzung der Organe dienen bei den pflanzenfressenden Thieren Zucker, Gummi, Amylon, die zur Blutbildung nicht dienen können, da sie keinen Stickstoff und Schwefel enthalten, ebenfalls als Respirationsmittel.

Die von den Thieren genossene Nahrung nimmt im Körper des Thieres oder nach seinem Tode die Form von Sauerstoffverbindungen an, aller Kohlenstoff und Wasserstoff und Stickstoff kehrt in den Processen der Respiration, der Fäulnifs und Verwesung in die Form von Kohlensäure, Wasser und Ammoniak zurück. Nach dem Tode des Thieres nehmen seine Elemente die ursprüngliche Form wieder an, in der sie einer neuen Generation von Pflanzen, und durch diese, von Thieren, zur Nahrung dienen.

Die Speise, welche das Thier geniefst, erleidet in seinem Leibe die nämlichen Veränderungen, wie wenn sie in einem Ofen verbrannt worden wäre. Durch die Lunge und Haut treten Kohlensäure und Wasser, die letzten Produkte der Verbrennung, durch den Harn und die Faeces tritt der Rauch, Rufs und die Asche aus.

Die Quantität der zu geniefsenden Speise hängt von der Menge des in einer gegebenen Zeit aufgenommenen und ausgeathmeten Sauerstoffs ab, und hiernach richtet sich die Menge der freigewordenen Wärme. In dem Harnstoff haben wir Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältnifs, wie im doppelt kohlensauren Ammoniak, in dem harnsauren Ammoniak ist Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältnifs, wie im neutralen kohlensauren Ammoniak zugegen. Das Allantoin, der stickstoffhaltige Bestandtheil des Urins des Foetus der Kuh enthält die Elemente der Harnsäure und des Harnstoffs.

Galle und harnsaures Ammoniak enthalten die Elemente des Blutes und der Muskelfaser. Addirt man die Hälfte der Elemente der Galle $C_{76} N_4 H_{132} O_{22}$ zu der Formel des harnsauren Ammoniaks $C_{10} N_{10} H_{14} O_6$, so hat man $C_{48} N_{12} H_{78} O_{17}$, eine Formel, welche sehr nahe die Zusammensetzung des getrockneten Blutes ausdrückt. Daher denn die Meinung,

dafs der Stickstoff der Bestandtheile des Harns (Harnstoff kann durch Hinzuführung von Sauerstoff aus Harnsäure entstehen) ursprünglich Bestandtheil der thierischen Gebilde war, und dafs die Galle die andern Elemente der umgesetzten Gebilde enthält; da nun die Galle in den Faeces der fleischfressenden Thiere nicht nachweisbar ist, sondern in Gasform aus dem Körper tritt, so will diefs nichts anderes sagen, als dafs sie oder ihr Kohlenstoff und Wasserstoff zur Respiration dient, ganz ähnlich, wie diefs mit Bestimmtheit von dem Fett behauptet werden kann, was, wenn die Zufuhr von Respirationsmitteln fehlt, nun ebenfalls ausgeathmet wird. (Ueber diese Verhältnisse siehe das Nähere: Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur, Physiologie und Pathologie von *J. Liebig*. Braunschweig, bei Vieweg).

---

# Tabelle

## *über den Gehalt des wässerigen Weingeistes an reinem Weingeist, von Meifsner.*

Spec. Gewicht des wässerigen Weingeistes, wenn er in 100 enthält:

| an Weingeist: | dem Gewicht nach: bei 20°. | dem Gewicht nach: bei 17,5°. | dem Maafs nach: bei 20°. | dem Maafs nach: bei 17,5°. |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 0,791 | 0,793 | 0,791 | 0,793 |
| 95 | 0,805 | 0,801 | 0,809 | 0,811 |
| 90 | 0,818 | 0,822 | 0,824 | 0,828 |
| 85 | 0,831 | 0,835 | 0,839 | 0,843 |
| 80 | 0,843 | 0,847 | 0,854 | 0,857 |
| 75 | 0,856 | 0,859 | 0,867 | 0,869 |
| 70 | 0,868 | 0,870 | 0,880 | 0,883 |
| 65 | 0,880 | 0,883 | 0,893 | 0,896 |
| 60 | 0,892 | 0,895 | 0,906 | 0,907 |
| 55 | 0,904 | 0,906 | 0,917 | 0,919 |
| 50 | 0,915 | 0,917 | 0,928 | 0,930 |
| 45 | 0,926 | 0,928 | 0,938 | 0,940 |
| 40 | 0,937 | 0,939 | 0,947 | 0,949 |
| 35 | 0,947 | 0,948 | 0,955 | 0,958 |
| 30 | 0,955 | 0,958 | 0,963 | 0,964 |
| 25 | 0,963 | 0,965 | 0,969 | 0,970 |
| 20 | 0,970 | 0,971 | 0,975 | 0,976 |
| 15 | 0,977 | 0,977 | 0,981 | 0,980 |
| 10 | 0,984 | 0,983 | 0,987 | 0,986 |
| 5 | 0,902 | 6,991 | 0,993 | 0,993 |
| 0 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

---

# Erklärung der Kupfertafeln.

## Tafel I.

Fig. 1. Eine der S. 126 erwähnten *Beindorf*schen Mensuren von feinem englischen Zinn, aus einem Stück gegossen; mit vorspringendem Fuss, flach ausgehöhltem Boden, ohne alle scharfe Kanten, und genau kalibrirt mit eingegossenen vorspringenden Strichen und Zahlen.

Fig. 2. ist der S. 133 beschriebene Filtrirapparat von *Berzelius; a. a* sind die Filtrirröhren, letztere ungefähr in halber natürlicher Grösse; *b* ist der Trichter mit dem Filter, *c* die Flasche, welche die zu filtrirende oder zum Aussüssen bestimmte Flüssigkeit enthält und in welche die Filtrirröhre mittelst eines durchbohrten Korks gepasst ist; *d* die Flasche zum Auffangen des Filtrats, *e* ein Stativ, um Trichter und Flasche gehörig reguliren zu können. Die Spitze der Filtrirröhre muss immer untergetaucht, und die Seitenöffnung nicht zu hoch gestellt seyn, dass das Nachfliessen aufhört, ehe der Trichter ganz voll ist.

Fig. 3. ist die S. 133 beschriebene ähnliche, von *Scheefer* abgeänderte, Filtrirröhre *a*, welche anstatt der Seitenöffnung mit aufwärts gebogener Röhre ein 2tes gekrümmtes Röhrchen *b* enthält; beide sind in einen doppelt durchbohrten Kork gepasst, und leisten so das Nämliche.

Fig. 4. ist die ebendaselbst beschriebene Vorrichtung zum Filtriren und Aussüssen von *Gay-Lussac*; *a* ist die Woulfische Flasche mit 2 Röhren, von welchen die eine *b* als Heber wirkt, und die andere gerade *c* zum Reguliren des Nachfliessens dient; *d* ist der Filtrirtrichter. Die Flüssigkeiten laufen so immer gleichförmig, die Höhe des Niveau's mag seyn, welche sie will.

Fig. 5. ist der S. 134 beschriebene Filtrir- und Aussüss-Apparat von *Schindler; a* ist die Flasche, Krug u. s. w. mit abgesprengtem Boden, welche die zu filtrirende Flüssigkeit enthält, und unten mit Filtrirpapier, das aussen mit Leinwand umgeben und mit Bindfaden fest um das Gefäss gespannt ist, hinreichend geschlossen; *b* ist der Trichter, in welchen das Gefäss gesetzt wird, *c* ein Brettchen mit einer Oeffnung in der Mitte als Unterlage, und *d* die Flasche zum Auffangen der Flüssigkeit.

Fig. 6. ist ein Trichter mit doppelten Wandungen, die einen hohlen verschlossenen Raum zwischen sich lassen, welcher mit heissem Wasser durch eine verschliessbare Oeffnung gefüllt wird, das durch einen unten zur Seite angebrachten Hahn abgelassen werden kann. Er ist noch mit einem, jedoch nicht ganz luftdicht schliessenden Deckel versehen. Dient zum Filtriren von dickflüssigem oder festem Fett (Ricinus-, Croton-Oel, Cacaobutter) u. s. w.

Fig. 7. ist die S. 134 beschriebene *Beindorf*sche Decocten-Presse; *a* der Hebel, welcher den beweglichen Stempel *b* enthält, *c* der Stuhl, in dem der Trichter *d* steckt, in welchen der Durchschlag *e* passt.

Fig. 8. A. Die S. 146 erwähnte *Fuchsische* Weingeistlampe: *a* ist der zinnerne Behälter für Weingeist, *b* ein messingener Stöpsel mit messingener Hülle, der auf einer Seite so durchbohrt ist, dass die atmosphärische Luft durch diese Oeffnung und eine Rinne an der Hülle mit der Röhre *c* communicirt, wenn der Griff des Stöpsels mit der Breite parallel gegen den hohlen doppelten Cylinder *d* steht, in jeder andern Richtung sie aber abschliesst; der Cylinder *d* enthält einen Archandschen Docht, und kann mit einem Deckel verschlossen werden. Diese Lampe kann man überall hin unter kleine Oefen, Abrauchschalen, Retorten u. s. w. richten; sie ist bequem beim Nachfüllen, und spart sehr an Weingeist, da der Behälter vom brennenden Docht entfernt, folglich nicht von der Flamme erhitzt werden kann.

Fig. 8. B. ist die ebendaselbst erwähnte Lampe mit doppeltem Luftzug. *A* stellt die Lampe mit allen Theilen im Profil vor, *a* ist der messingene Behälter mit Weingeist, bei *b* ist eine mit einem Glasfenster verschlossene Oeffnung, um den Stand des Weingeistes zu beobachten, *c* ist die verschliessbare Oeffnung zum Nachfüllen, *d* der doppelte hohle Cylinder von Messing, welcher den weiten Argandschen Docht enthält, der mittelst eines gezähnten Rades und einer gezähnten Stange, die unten eine Querstange hat, die den Docht mittelst eines Ringes fasst, höher und niederer gestellt werden kann; *e* ist ein Schornstein von Schwarzblech, welcher zur Beförderung des Zugs und um die Hitze zusammenzuhalten, dient; *f* ein Platintiegel, der auf einem Triangel von Eisendrath ruht, und durch den mit einer Schraube versehenen Ring *g* an der Messingstange *h* des hölzernen Stativs *k* höher und niederer gestellt werden kann; *i* ist eine 2te Stange, mittelst deren man die Lampe höher und niederer stellen und der Stange *h* nähern oder von derselben entfernen kann, eben so lässt sich die Stange des Ringes *g* verlängern und verkürzen. Diese Lampe giebt im Verhältniss eine sehr starke Hitze, so dass man Glasmasse u. s. w. darin schmelzen kann. Die Verbindungsstangen u. s. w. mössen aber möglichst dünn gearbeitet seyn, damit sie nicht zu viele Wärme ableiten. *B* zeigt die Lampe im Aufriss und *C* im Grundriss.

Fig. 9. A. ist die ebendaselbst angeführte, von *Oechsle* in Pforzheim verfertigte Löthlampe von Messing; *a* ist ein Behälter, in welchen Oel (auch Weingeist) gegossen wird; er hat oben drei Oeffnungen. Die 2 äussern enthalten bewegliche hohle Zapfen mit baumwollenen

Dochten, die dritte dient zum Einfüllen (auch kann der Behälter oben offen seyn; man legt dann an seinen beiden Enden Dochte hinein und giesst ihn mit Talg voll); *b* ist ein 2ter messingener cylindrischer, oben und unten flach gewölbter Behälter, der mittelst einer Hülse an dem Messingstab *c* hängt und durch eine Stellschraube höher und niederer gerichtet werden kann. In einen oben befindlichen hohlen Zapfen passt genau ein hohler stumpfer Kegel mit der fast Sförmig gebogenen Röhre *d*, die sich in eine feine, mittelst einer Schraube bewegliche Spitze endigt. Beim Gebrauch der Lampe wird der Behälter *b* mit Weingeist etwa zu 3/4 angefüllt; beide Dochte zündet man an und richtet die Spitze der Röhre in die vordere Flamme; die durch die hintere Flamme erhitzten Weingeistdämpfe in dem Behälter *b* bilden beim Durchströmen durch die Flamme des Dochts eine intensive Löthrohrflamme.

Fig. 9. B. ist das Löthrohr von *Gahn*; *a* die Weingeist- oder Oel-Lampe, *b* die conische Messingröhre zum Blasen, welche in einen hohlen Cylinder *c* sich erweitert, in dem sich die Feuchtigkeit ansammelt; dieser hat zur Seite einen kleinen Cylinder mit einer Schraubenmutter, in welche hohle Spitzen *d* mit verschieden feiner Oeffnung geschraubt werden können.

Fig. 10. ist die S. 158. beschriebene Realsche Presse mit 2 Cylindern; *a* der Cylinder zum Beschicken, *b* ein hohler Zapfen zum Ablassen der Flüssigkeit, *c* der hohle Zapfen, welcher die Röhre *ff* enthält, *dd* die beiden Durchschläge, *e* der 2te Cylinder mit Einschnitten, in welche die Haken an dem Cylinder *a* zum Feststellen gepasst werden. Man kann so viel und wenig in derselben Maschine ausziehen. *g* ist ein Heber, dessen kürzerer Schenkel in das Gefäss *h*, das die Extractionsflüssigkeit enthält, und dessen längerer Schenkel in die Röhre eingesenkt wird. Die Flüssigkeit bringt man durch Anziehen, wie dort angezeigt ist, zum Laufen.

Fig. 11. ist die ebendaselbst beschriebene Realsche Presse des Herrn *Beindorf*. *a* der Cylinder mit dem Hahn *b*, dem Trichter *c*, der mit seinen Haken an den vorspringenden untern Rand des Cylinders passt, um alles festzuhalten, wenn er beschickt ist, ferner der Wulst *d*, mit welcher er in den beweglichen Deckel *f* des Stuhls *e* festgestellt wird; *g* ist der Theil des Deckels, welcher herausgezogen werden kann, um den Cylinder herauszunehmen; *h* deutet den Drücker an, den man zurückdrückt, um den Deckel umwenden zu können; *ii* ist die trichterförmig sich erweiternde Druckröhre, welche mit einer Schraube in die Mutter des mit dem Cylinder fest verbundenen Deckels passt; *kkk* sind die zinnernen Durchschläge, von welchen die 2 untern so auf einander passen, dass ein Wollenlappen, Fliesspapier u. s. w. dazwischen gelegt werden kann; *llll* sind Ringe von Zinn, um den leeren Raum auszufüllen. Der Haken *h*, zur Seite rechts, dient zum leichtern Einlegen und Herausnehmen der Durchschläge.

Fig. 12. ist der S. 170—173—177 erwähnte grössere *Beindorf*sche Koch-, Abdampf- und Destillir-Apparat mit einer Dörre. *A*, *A*, *A* ist der Ofen, welcher sowohl vorn, wo die Einfeuerung *a*

und das Aschenloch *b* ist, als oben mit einer gusseisernen Platte bedeckt ist. Er enthält einen länglichen, abgerundeten, kupfernen, verzinnten Kessel *B* mit einer mit einem Hahn *g* versehenen Abzugsröhre und einem fest angelötheten Deckel aus dick mit Zinn belegtem Gusseisen, der runde Oeffnungen von verschiedener Weite hat, mit angenieteten Hülsen von Zinn, in welche die Büchsen von Zinn *hhh, h1*, oder Steingut *h2* mit einem zinnernen Ring passen; in die grösste passt eine Abrauchschale *m* von Zinn oder *m2* von Steingut, die auch mit Deckeln versehen seyn können, und dann zum Ausziehen dienen. Eine kleine Oeffnung enthält die bis auf ein Paar Zoll vom Boden des Kessels reichende, an beiden Enden offene Blechröhre *l*, welche den Stand des Wassers im Kessel anzeigt; so lange sie keine Dämpfe entwickelt, ist sie untergetaucht, so wie sie aber starke Dämpfe entwickelt, ist das Wasser unter ihrem untern Ende und es muss *alsbald* nachgefüllt werden. Durch die zinnernen Röhren *nn* communicirt dieser Kessel mit einem ganz gleichen *C*, welcher blos durch die sich aus dem Kessel *B* entwickelnden Dämpfe, wenn die Hahnen der Röhren so gestellt sind, dass sie die Communication zulassen, erhitzt wird. Dieser enthält neben den Büchsen *hhh* die zinnerne Destillirblase *D*, welche einen zweiten durchlöcherten, aus 2 Hälften bestehenden Boden von Zinn *qq* hat, der leicht herausgenommen werden kann, und oben zur Seite eine Oeffnung hat, durch welche eine gekrümmte zinnerne Röhre *p* aus dem ersten Dampfkessel bis unter den durchlöcherten Boden reicht. Diese Vorrichtung dient, wenn *wässerige* Destillate oder ätherische Oele bereitet werden; der Kessel bleibt in dem Fall leer von Wasser, die zerkleinerte Substanz legt man trocken auf den durchlöcherten Boden, die Wasserdämpfe aus dem Kessel *B* durchdringen sie so nnd destilliren mit ätherischen Theilen beladen über (S. 170). Es versteht sich, dass in diesem Fall die Communication der Dämpfe nach andern Seiten durch Schliessen der Hahnen, Einsetzen aller Büchsen, Kessel u. s. w. gehindert werde. Werden geistige Flüssigkeiten destillirt, so fällt diese Vorrichtung weg; der durchlöcherte Boden wird herausgenommen, das zu Destillirende in den Kessel gefüllt, die Röhre entfernt und die Oeffnungen wie bei *i* mit Zapfen verschlossen. Die Wasserdämpfe erhitzen von Aussen die Flüssigkeit und sie destillirt schnell über. Mit der Destillirblase ist das Kühlfass *E* verbunden, welches den S. 166 beschriebenen, etwas abgeänderten *Schrader*schen Kühlapparat enthält; die 3 Kühlröhren *rrr* münden unten in die gemeinschaftliche Ausflussröhre. Da alle Theile so gut in einander passen, dass kein Lutum nöthig ist, so destillirt man sehr leicht, und es kann, obgleich die Blase klein ist, in kurzer Zeit eine bedeutende Menge destillirt werden. Das sich im Kessel *C* ansammelnde Wasser kann von Zeit zu Zeit durch den Hahn *g* abgelassen und (wenn es rein ist) als destillirtes benutzt werden. Die grössern Oeffnungen beider Kessel können übrigens auch dazu dienen, einen dicken zinnernen Ring mit 4 Oeffnungen zu Infundirbüchsen aufzunehmen. (Die Blase kann, mit einem Deckel verschlossen, auch als Extractionskessel gebraucht werden). Beide Kessel sind ferner durch die beiden mit Hahnen versehenen Röhren *oo* mit dem kupfernen, gut

verzinnten Wärme- und Abdampf-Behälter *F* verbunden, welcher ähnliche bereits oben mit *mm* bezeichnete Extractions- nnd Abdampf-Schalen, so wie kleinere Schälchen, um Pflaster zu erweichen u. s. w. (wohl auch Infundirbüchsen) enthält. Er hat ein drittes Rohr *ss*, das durch das Küklfass geht, um die sich condensirenden Dämpfe als destillirtes Wasser zu benutzen. — *GG* ist die mit diesem Apparat verbundene Dörre. Sie wird durch eine Luftheitzung erwärmt. *cc* sind Kanäle von Gusseisen, deren Wände durch das Feuer im Feuerraum erhitzt werden; sie vereinigen sich bei *d* in einen gemeinschaftlichen Kanal, der sich bei *e* in die Dörre öffnet, und so diese mit trockener warmer Luft erhitzt. Um die Dünste abzuleiten, muss man oben am Deckel oder oben an der Thüre der Dörre eine verschliessbare Oeffnung anbringen. *fff* ist der Rauchfang, welcher ebenfalls in einer Blechröhre durch die Dörre zum Erwärmen geleitet werden kann. Die zu erwärmenden Subganzen werden entweder auf die den Boden ausmachende Eisenplatte oder auf Horden u. s. w. ausgebreitet auf die Latten *tttttttttttt* stestellt.

## Tafel II.

Fig. 13. ist ein ähnlicher (S. 154 erwähnter) Koch- und Destillir-Apparat im Kleinen. *A* ein Lampenofen von Messingblech mit einem Schieber an der Einfeuerung, wo die Fuchsische Weingeistlampe untergestellt wird. Der Ofen ist innen mit Schwarzblech gefüttert und der Raum mit Asche ausgefüllt. Oben am Rande sind Luftlöcher angebracht. Er enthält eine Destillirblase *B* in Form einer Infundirbüchse (die auch als solche benutzt werden kann), deren untere Hälfte von Kupfer, innen verzinnt ist und mit ihrem vorspringenden Rand auf dem Boden aufliegt. Der obere Theil ist von Zinn und hat einen beweglichen durchlöcherten zinnernen Boden, der auf dem Rand des untern etwas engern Theils aufliegt. Die Substanzen zum Destilliren werden, nachdem der untere Theil der Blase zum Theil mit Flüssigkeit erfüllt ist, trocken auf denselben gelegt. Eine zur Seite angebrachte verschliessbare Röhre dient zum Nachfüllen. Der Kühlapparat *C* ist dem grossen ganz ähnlich. — In den Ofen passen auch die Infundir- und Koch-Büchsen *DD*, von welchen die untere wieder von Kupfer und stark verzinnt ist, die obere in dieselbe eingesenkte aber von Zinn; sie hat an ihrer vorspringenden Wulst eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Dämpfe. Man kann also mit diesem Apparat theils destilliren, theils auf offenem Feuer oder im Wasserbad kochen und infundiren. Zur grössern Bequemlichkeit sind die einzelnen Theile mit hölzernen Handhaben versehen.

Fig. 14. ist eine Romershausensche Presse von Hrn. *Beindorf* (S. 162). *a* das hölzerne Gestelle, welches den cylindrischen Behälter *b* von Zinn enthält, der unten den messingenen Hahn *c* zum Ablassen der Flüssigkeit hat und zur Seite oben eine kleine mit einem messingenen Zäpfchen *d* verschliessbare Oeffnung. Die zinnernen Beschickungs-Cylinder *ee* von verschiedener Grösse passen mit ihren Schrauben in die am obern Theil des Behälters befindliche Schraubenmutter, eben so

die Evacuationspumpe *f*, welche noch mit einem Cylinder von Zinn oder Holz umgeben ist. *ggg* sind zinnerne Durchschläge, wie bei der Real-schen Presse. Durch diese Vorrichtung sind die Auszüge von der Pumpe getrennt und können so nicht verunreinigt werden. Alle Theile der Maschine schliessen luftdicht und sind leicht zu reinigen. Beim Ablassen der Flüssigkeit muss erst die kleine Oeffnung *d* und dann der Hahn geöffnet werden.

Fig. 15. ist der S. 175 beschriebene gläserne Destillationsapparat mit tubulirter Retorte *a* und Vorlage *b*, welche eine heberförmig gebogene Röhre *c* enthält, deren Enden sowohl fast auf den Grund der Vorlage, als auch auf den Grund der Vorlegeflasche reichen.

Fig. 16. *a* und *b*, ist der ebendaselbst erwähnte Destillirapparat.

Fig. 17. ist der S. 182 beschriebene *Liebig*sche Röhrenapparat zur Absorption der Gasarten; *a* das Entwickelungsgefäss (tubulirte Retorte) mit der Röhre *b*, welche zum Nachgiessen von Säuren u. s. w. dient, und da sie untergetaucht ist, nichts entweichen lässt. Sie kann mittelst Kautschukröhren so befestigt werden, dass sie beweglich ist, und zugleich zum Umrühren dient. Der Retortenhals ist mit einer mit Chlorcalcium gefüllten horizontalen Röhre c in Verbindung, zum Austrocknen der Gasarten; *d* ist die zweischenkelige Röhre, welche die Absorptionsflüssigkeit enthält. Der vordere Theil des erweiterten langen Mittelstücks steht tiefer als der äussere; er ist durch einen aufwärts steigenden Schenkel mit der Röhre, die Chlorcalcium enthält, durch den andern mit der Woulfeschen Röhre *e*, deren mittlerer Theil ebenfalls steigt, diese ferner mit der zweihalsigen Flasche *f*, der zweischenkeligen Röhre *g* und der Flasche *h* in Verbindung. Ein Stativ *i* hält den Apparat fest; der Ofen *k* dient zum Entwickeln der Gasarten und der Ofen *l* zum Erwärmen der absorbirenden Flüssigkeit, wenn es nöthig ist. Man sieht, dass so nur ganz trockene Gasarten in die Flüssigkeit gelangen, die beim Durchströmen durch die lange Röhre leicht absorbirt werden. Die sich etwa verflüchtigenden Dünste condensiren sich zum Theil in der Röhre *e* und fliessen wieder zurück, was sich nicht condensirt, wird in den Flaschen *f* und *h* aufgefangen.

Fig. 18. ist ein ähnlicher, aber weit einfacherer Apparat zur Entwickelung und Absorption der Gasarten; *a* ist die tubulirte Retorte mit der Röhre *b*; *c* die gekrümmte mittelst Kautschukröhren mit dem Retortenhals und der Röhre *d* verbundene Glasröhre; *e* die unten verschlossene Röhre, welche die Absorptionsflüssigkeit enthält. Das Gas muss durch die 2 bis 2½ Fuss lange, mit Flüssigkeit grösstentheils angefüllte geneigte Röhre streichen und wird so möglichst vollständig absorbirt. Dieser Apparat findet vorzüglich seine Anwendung zur Bereitung von Salmiakgeist, wässerigem Chlor, Salzsäure u. s. w. Die offene Röhre *b* dient zugleich als Sicherheitsröhre. Entsteht durch starke Absorption oder Erkältung ein luftverdünnter Raum, so tritt durch die untere Oeffnung Luft in die Retorte und stellt so das Gleichgewicht her.

Fig. 19. ist die S. 186 beschriebene Form zum Höllenstein und Aetzstein; *a* die 2 genau auf einander passenden Messingplatten mit

ihren Rinnen *b* (deren jedoch mekr als 6 im Verhältniss zur Grösse der Platten seyn sollen). Mittelst der angeschraubten Zange *c* werden die Platten geöffnet und geschlossen. Zum besseren Schliessen schiebt man den durchbrochenen Ring *d* vor und drückt die mit einem hölzernen Griff versehene Klammer *e* von Stahl fest in das entgegengesetzte Ende dss Plattenpaars.

Fig. 20. ist die S. 743 beschriebene Vorrichtung zur Schnell-Essigbereitung; *A* ist das aufrecht stehende Fass, welches mit ausgekochten und mit Essig angesäuerten Hobelspänen *a* gefüllt ist, *bbb* sind mit aufwärts gebogenen Glasröhrchen versehene Oeffnungen, um Luft zutreten zu lassen, *c* ist ein Thermometer zur Beobachtung der Temperatur; *B* der cylindrische Behälter mit seinem siebförmig durchlöcherten Boden, welcher das zu säuernde Gut enthält und mit einem Deckel nur lose bedeckt wird. In den feinen Löchern sind kleine Stückchen Bindfaden *eee*, die oben einen Knoten haben, so dass die Flüssigkeit nur langsam durchtröpfelt und sich auf den Hobelspänen verbreitet. *dd* sind weitere Oeffnungen, in welchen Glasröhren stecken, deren oberes Ende über das Niveau der Flüssigkeit reichen muss; durch diese Röhren entweicht die ihres Sauerstoffs beraubte Luft, während immer frische durch die untern Oeffnungen *b* eindringt und das Gut säuert. *C* ist ein kleines Fässchen, in welches die unten sich sammelnde Flüssigkeit (Essig) durch die *S*förmig gebogene Röhre abfliesst.

# Verbesserungen.

S. 60 Z. 19 von unten l. davon st deren
S. 78 Z. 2 v. u. l. 886,92 st. 866.
S. 81 Z. 12 u. 13 l. Phosphorchlorid u. Wasser giebt Phosphorsäure u. Salzsäure, st. Phosphorsäure u. Salzsäure giebt Phosphorchlorid u. Wasser. — Eben so sind auch die Formeln umzudrehen.
S. 196 Z. 12 v. o. l. Eisenchlorid st. Eisenschlorid.
S. 235 Z. 6 v. u. setze hinzu: Ueber die Sauerstoffverbindungen des Chlor's siehe noch Gay-Lussac Ann. d. Chem. u Pharm. Bd. 43. S. 153 u. Millon Bd. 46. S. 281.
S. 236 Z. 7 v. oben l. unterchlorigsaures st. unterchloriges.
S. 236 Z. 11 v. u. l. unterchlorigsaures st. unterchlorigsaures.
S. 239 Z. 4 v. u. l. Schwefelsäure st. 8chwefelsäure.
S. 239 Z. 1 v. u. streiche man „Kieselerde "
S. 240 Z. 25 v. u. streiche man „Chlorwasserstoffsäure "
S. 256 Z 8 v. ob. l. schiefe st. sieh.
S. 288 Z. 1 v. ob. setze nach löst: „in Verbindung mit Salzsäure."
S. 301 Z. 27 v. o. setze nach Retorte — „welche Phosphor enthält."
S. 307 Columnen Titel l. arsenige Säure st. arsenenige Säure.
S. 319 Z. 5 v. u. l. statt 2 At. Wasserstoff — 4 At. (2 Aeq.) Wasserstoff.
S. 320 Z. 23 v. u. st. 1 At. Wasserstoff l. 2 At. (1 Aeq ) Wasserstoff. — Diese Berichtigung erstreckt sich auf alle weiter unten angeführten Kohlenwasserstoff-Verbindnngen, welche eine dem ölbildenden Gase gleiche procentische Zusammensetzung haben.
S. 338 Z. 11 v. u setze nach Apparat: „mit Schwefelsäure."
S. 476 Z. 18 v. oben l. man $Sb_2S_5$, 3 NaO + 22 Aq. als Formel des Antimonpyrosulfid-Natriums.
S. 564 ist als Formel des weifsen Präcipitats die S. 565 von *Kane* gegebene zu setzen.
S. 640 Z. 14 v. u. streiche man „Schwefelwasserstoffsäure oder."
S. 652 Z. 2 v. oben ist die Zusammensetzung des Melamins, statt der des Ammelins angegeben.
S. 665 Z. 9 v. o. l. Alloxantin st. Alloxautin.
S. 671 Z. 16 v. u. l. 1,196 st. 1,106.
S. 763 Z. 14 v. o. l. Kupferoxid st. Bleioxid.
S. 771 Z. 8 v. u. l. Chlorgas st. Chlorkalk.
S. 774 Z. 5. v. u l. Acetylchlorür st. Acetylchlorid.
S. 780 Z. 6 v. o. l. 180° st. 18°.
S. 832 Z. 4 v. u. streiche „von Seidenglanz."
S. 852 Z. 5 v. oben l. 16 At. st. 15 At.; ebenso ist in der Formel 3 Aq. statt Aq. zu lesen.
S. 855 Z. 15 v. u. lies „der" statt oer.
S. 939 Z. 4 v. u. l. Myristinsäure st. Myricinsäure.
S. 940 Z. 4—6 u. 13 l. Myristin st Myricin.
S. 1084 Z. 12 v. o. l. Wachses st. Wassers.

# Register

zu

Ph. L. Geiger's

# Handbuch der Pharmacie,

**Erster Band.**

Fünfte Auflage.

# Register.


Ac

Seite.

Aalquappenfett 1014
Abdampfung 163
Abgiessen 136
Abkochung 153
Abrus praecat., Süsst. 1265
Abschäumen 134
Absinthium 1100
Abstossung 8
Absud-Aufguss 154
Abziehen 176
Acacia, Oel von 1058
Acajouharz 1081
Aceta medicata 152
Acetal 737
Acetas ammoniae dilutus 750
Acetas cupricus 761
— kalicus 751
— natricus seu Sodae 757
— oxydi cupri 761
— oxydi ferri liquid. 756
— plumbicus 758
— potassae seu kalicus liquidus 752
Aceton 779
— Zersetzungsprod. durch Chlor 785
Acetyl 734
Acetylbromür 775
— Bromwasserst. 777
Acetylchorid 775
Acetylchlorür 774
— Chlorwasserstoff 775
Acetylige Säure 739
Acetyliodür - Jodwasserstoff 777
Acetyloxychlorid 766
Acetyloxid - Ammoniumoxyd 736
Acetyloxydhydrat 734

Ac

Seite.

Acetyl-Platinchlorür-Ammoniak 779
Acetyl-Platinchlorür-Chlorkalium 779
Acetylplatin - Platinchlorid 777
Acetylsäure 740
— Unterschwefels. 777
— Wasserstoff 774
Acide caproique 922
— ellagique 860
— mechloique 1117
— pectique 1260
— phospho - bergamique 1046
— sulfoadipique 989
Acidum apocrenicum 1274
— arsenicicum 308
— auricum 590
— benzoicum 668
— benzoylicum 668
— boleticum 1032
— boracicum 332
— boricum 332
— borussicum 625
— bromicum 249
— bromohydrargyric. 566
— carbonosum 609
— caincicum 1031
— chloricum 238
— chlor. oxygenat. 239
— chloro-hydrargyric 562
— chlorosum 237
— chloroxicarbonicum 614
— citricum 865
— cramericum 1032
— crenicum 1273
— fluoricum 259

Ac

Seite.

Acidum fungicum 1032
— hydriodicum 256
— hydrobromicum 250
— hydrochloric. fumans 241
— hydrochloricum 240
— hydrocyanicum 625
— hydrofluoricum 259
— hydrothionicum 277
— hypochlorosum 235
— hyponitricum 219
— hypophosphoricum 294
— hypophosphorosum 293
— hyposulphuricum 267
— hyposulfurosum 265
— iodicum 254
— jodohydrargyric 567
— melliticum 617
— muriaticum 240
— muriaticum dil. 241
— muriatic. fumans 241
— muriaticum hyperoxygenat. 238
— muriaticum oxygenatum 231
— nitricum 220
— nitrosum 219
— oxalicum 609
— pecticum 1260
— perchloricum 239
— periodicum 255
— phosphoricum 291
— pyrolignosum 744
— quercitannicum 851
— Sacchari 609
— sebacicum 969
— silicicum 336
— stannicum 498
— stibicum 458

Seite.
Acidum stibiosum 457
— sulphuricum 268
— sulphuric. dilut. 273
— sulphurosum 265
— tartaricum 876
— uvicum 654
— valerianicum 930
— vegeto-sulphuricum 1267
— zooticum 625
Ackersäure 1272
Aconitin 1219
Aconitinsalze 1220
Aconitium 1219
Aconitsäure 871
Aconitsaure Salze 872
Acrolein 982
Adeps Ceti 1013
— suilla 1024
Adhaesion 35
Adipinsäure 975
Aepfelsäure 910
Aequivalente 56
Aerostatik 29
Aerugo 762
Aeschenfett 1014
Aes 537
— ustum 543
Aesculin 1098
Aesculinsäure 1112
Aethal 839
Aethalsäure 942
Aether 696
— aceticus 748
— ammoniacatus 700
— Constitution dess. u. seiner Verbind. 788
— hydrochloricus 706
— iodatus 700
— muriaticus 706
— nitricus 717
— phosphoratus 699
— sulphuricus 696
Aetherhaltige essigs. Eisentinct. 756
Aetherin 729
Aetherol, ätherschwefelsaures 728
Aetheroxamid 723
Aetherphosphorsäure 717
Aethersäuren 699
Aetherschwefelsäure 711
Aetherschwefelsaures Aetherol 728
Aetherweingeist, eisenchloridhaltiger 704
Aether, Zersetzungsproducte d. Chlor 766

Seite.
Aethionsäure 729
Aethiops antimon. 577
— graphitae 314
— martialis 515
— mineralis 568
— narcotic. 568
— graphit. 551
— alcalisat —
— sacharat —
Aethyl 696
Aethylbromür 707
Aethylchlorür 706
Aethylcyanür 709
Aethyliodür 707
Aethyloxyd 696
Aethyloxyd, äpfels. 912
— ameisensaures 830
— Aetherol, schwefelsaures 728
— ammoniumoxyd, weinsteinsaures 879
— baldriansaures 931
— baryt, oxalsaures 723
— phosphorsaures 717
— schwefelsaures 716
— traubensaures 909
— bernsteinsaures 960
— bisulfocarbonat 723
— bleioxyd, schwefelsaures 716
— chloracetylsaures 771
— citronsaures 867
— cocinsaures 939
— dopp. kohlenschw. 723
— elaidinsaures 971
Aethyloxid, essigsaures 748
Aethyloxyd, fettsaur. 970
Aethyloxydhydrat 700
Aethyloxydkali, kohlensaures 721
Aethyloxydhydrat, kohlenschwefelsaures 724
Aethyloxydkali, oxalsaures 724
— schwefelsaures 716
— traubensaures 909
Aethyloxydkalk, schwefelsaures 716
Aethyloxyd, kohlensaures 721
— korksaures 955
— Kupferoxyd, camphersaures 926
— Kupferoxydul, kohlenschwefelsaures 724

Seite.
Aethyloxyd margarinsaures 943
— milchsaures 816
— myristinsaures 940
— neutrales camph. 926
— ölsaures 964
— oenanthsaures 934
— oxalsaures 721
— Oxamid, oxalsaur. 723
— pyrocitronens. 875
— pyrochleimsaures 809
— pyroweinsaures 905
Aethyloxyd, salpetrigsaures 717
Aethyloxydsalze 710
Aethyloxyd, saur. cyanursaur. 725
Aethyloxyd, saures schwefelsaures 712
Aethyloxyd, Silberoxyd. camphors. 926
— saures, camphors. 925
Aethyloxyd, saures oxalsaures 722
— saur., phosphors. 717
— Silberoxyd traubensaures 909
— schleimsaures 807
— talgsaures 946
— saures, traubens. 909
— und Arsens. 717
— veratrumsaur. 935
— weinsaures 879
Aethyl-schwefelcyan. 709
Aethylselenür 709
Aethylsulfid 709
Aethylsulfür 707
— Schwefelblei 709
— Schwefelgold 709
— Schwefelquecksilber 709
— Schwefelwasserstoff 708
Aetzkali, trocknes 350
Aetzstein 350
Affinität 11
Agedoil 1157
Agitakel 151
Agtstein 961
Ahornsäure 1038
Alabaster 424
Alantin 1251
Alaun 381
Alaun, gebrannter 382
Alaunmehl 381
Alaun, römischer 381
Alaun, rother 382
Alaunerde 340

Seite.
Alaunerdekali 380
Alaunerdesalze 341
Alaunerde phosphors. 344
— salpeters. 342
— schwefelsaure 343
— schwefs. basische 344
Alaunschiefer, Prod. der Destillation 1310
Albumin i. Blutserum 1333
— Eiweiss 1334
Albumin, gekochtes 1336
Albumin - blutroth 1389
Albuminose 1355
Alcaligen 213
Alchornin 1119
Aldehyd 734
— Ammoniak 736
Aldehydharz 738
Aldehydsäure 739
Alembrothsalz 564
Alismin 1119
Alizzari 1092
Algarothpulver 460
Alkalien 39
— bleisuare 511
— erdige 197
Alkali, flüchtiges 225
Alkalien, organ. 1159
— platinsaure 598
— reine 197
Alkali minerale aërat. 395
Alcali miner. caustic 384
Alkali minerale phos. 392
— vegetab. aeratum 374
— vegetabile crystall 377
— vegetab. siccum 350
Alkaloide 1159
Alkanna, roth. Farbst. der orientalisch. 1091
— rother Farbstoff der falsch. 1091
Alkaraza 94
Alkargen 787
Alkarsin 785
Alkohol 700
Alkoholate 703
Alcohol und Jod 773
— Produkte der Zersetzung von ungegewisser Constitut. 774
Alcohol, Zersetzungspr. durch Chlor 768
Allantoin 656
Allantoissäure 656
Alloxan 656
Alloxansäure 658
— Salze 658

Seite.
Alloxantin 663
— dimorphes 664
Aloe 1153
— caballina 1154
— hepatica 1154
— soccotrina 1154
Aloebitter, künstlich. 1154
Aloe, Zersetzungspr. d. Salpeters. 1154
Aloeresinsäure 1155
Aloetinsäure 1155
Alpha orcein 1127
Althäwurzelschleim, Zus. 1262
Althäin 1157
Althionsäure 732
Alumen 351
— romanun 381
— rubrum 382
— ustum 382
Alumina 340
— acetica 754
— sulphurica 343
Aluminium 340
Aluminit 344
Alumium 340
Amalgame 577
Amanitin 1118
Amarythrin 1126
Ambra flava 961
Ambrein 1026
Ambreinsäure 1026
Ameisensäure 828
Ameisensaure Salze 830
Amid 225
Amidon 1244
Ammelid 652
Ammelin 652
Ammelinsalze 652
Ammelin, salpeters. 652
Ammonia 225
— pura liquida 227
Ammoniak 225
Ammoniakalaun 344
— 381
Ammoniak, Salze 229
— Salze, Constitut. 230
— wässriges 227
— haltiger Aether 700
— ameisensaures 830
— neutrales äpfelsaures 911
— saures, äpfels. —
— benzoes. 669
— bernsteinsaures 959
— blausaures 628
— boraxs., doppelt 334

Seite.
Ammoniak, boraxs. einfach 334
— bromsaures 251
— camphorsaures 925
— capronsaures 922
— carbonicum 325
Ammoniae Carbonas liquidus 326
— carbonas pyro-oleosus 325
Ammonium carbonic. pyro-oleos 325
Ammoniak, citrons. 867
— chloracetyls. 771
— chlorsaures 246
— chrysolepins. 1157
— cyan 619
— cyanurs. 625
— eisenblaus. 634
— neutrales essigs. 750
— neutrales flüssig. essigs. 750
— saur. essigs. 749
— ferrocyanwasserstoffs. 634
— fettsaures 970
— flussboraxs. 259
— fluss. basisches 259
— fluss. neutrales 259
— fluss. saures 259
— galluss, saur. 857
— goldsaures 591
— honigsteins. 618
— hydrobroms. 251
— hydrothions. 283
— doppelt hydroth. 281
— flüss. hydrothions. 282
— klees. neutr. 611
— klees. saures 612
— kohlens. einfach 325
— kohlens. anderth. 326
— kohlens. doppelt 328
— kohl. flüss. brenz. 326
— kohl. wässriges 325
— kohl. wasserfr. 328
— korksaures 956
— meconsaures 847
— methaphosphors. 301
— milchsaures 816
Ammoniacum muriat. 245
Ammoniac mur. mart. 523
Ammoniak, oxalurs. 660
— phtals. 1305
— phosphorigs, 301
— phosphors. 301
— doppelt phosphors. 301
— purpurs. 665

Seite.
Ammoniak, pyrocitronens. 875
— pyrophosphors. 301
— Quecksilberoxyd, gefällt. bas. salzs. 564
— salicyligsaur. 687
— salpeters. 231
— salzsaures 245
— salzs. gereinigtes 245
— schleimsaures 807
Ammoniae subcarbon. 325
Ammoniak, schwefels. 285
— schwefelblaus. 646
— schwefels. wasserfreies 285
— schwefligsaures 284
— schwefelwasserst. 285
Ammoniae Subcarbonas liq. 328
Ammoniacum succin. 959
Ammoniak, thionurs. 661
— unterchlorigs. 246
— weinsaures 879
Ammoniakum 225
Ammonias cupric. 541
Ammonium 225
— Amalgam 229
Ammoniumoxyd öls. 964
— picrinsalpeters. 1145
— schwefelsaures 285
— talgsaures 946
Ammoniumquecksilberchlorid, bas. 564
Ammonium platinchl. 599
Ammoniuretum, Auri 591
Ampelin 1311
Ampelinsäure 1311
Ampelit 1310
Amygdalin 681
Amygdalinsäure 682
Amyl 841
Amylbromür 842
Amyliodür 842
Amyloid 1254
Amyloxydhydrat 841
Amyloxydhydrat, Zersetzungsprodukte 843
Amyloxid baldrians. 982
Amyloxyd-baryt, schwefelsaures 843
Amyloxyd, schwefels. 842
Amyloxyd-kali, schw. 843
Amylum 1244
Anchusasäure 1091
Anemonin 1064
Anemoninsäure 1064
Anemonsäure 1065

Seite.
Anilin 1147
Anilin 1166
Anilin, oxalsaure 1166
— salzsaures 1166
Anilsäure 1144
Animeharz 1075
Anisöl 1049
Anschaffung 126
Antalogen 252
Anthracen 1310
Anthracenuse 1310
Anthranilsäure 1147
Anthranilsaure Salze 1147
Antiarin 1107
Antimon 452
Antimonchlorid 463
Antimonchlorür wasserfreies 460
— wasserhaltiges 461
— Antimonoxid 461
Antimonige Säure 457
— — salzs. 462
Antimonjodür 463
Antimonkalium 479
Antimonoxidul 455
Antimonperchlorid 463
— persulfid 468
— persulfid-Calcium 477
— persulfid-Natrium 476
— rohes 463
Antimonsäure 458
Antimonsäurehydrat 458
Antimonsilber 587
Antimonsuboxid 454
Antimonsulfid 468
Antimonsulfür 463
— auf nassem Wege 465
— Antimonoxid 465
Antimonsuperchlorid 463
Antimonsuperchlorür 462
Antimonium 452
Antimon. bisulphurat. ppt. 468
Antimonium chlorat. 460
— crudum 463
— diaphoret ablut 471
— diaph. non ablut. 452
— et Calcium sulph. 477
— muriat oxyd. 460
— oxydatum 454
Antimonium oxidatum 454
— oxydatum fusc. 475
— oxydat. subnitric. 459
— submuriat-oxyd. 460
Antimonium sub-sulphuric. 470
— sulphuratum 463

Seite.
Antimonium vitrificat. 455
Antimonocher 458
Antimonoxyd 454
Antimonoxyd 457
— braunrothes 475
Antimonoxydsalze 456
Antimonoxyd-Bleioxyd weins. 901
Antimonoxyd-Kali, äpfelsaures 915
Antimonoxyd, gerbsaures 853
Antimonoxyd-Kali, citrons. 869
— traubens. 909
— weins. 895
— weins. neutrales 897
Antimonoxyd-Natron, hydrothions. schwefelhaltiges 476
Antimonoxyd, salpeters. basisches 459
— salpetersaur. einfaches 459
— salzsaures 460
— salzs. basisches 460
— schwefelsaures basisches 470
— weinsaures 895
Anziehung 8
Apatit 425
Apirin 1234
Aposepedine 1332
Aposepedine 1343
Apotheke, Einrichtung 123
Apothekerkunst 1
Apothekerpflichten 2
Apothekerstand 2
Apparat, pneumatischer 183
— Woulfischer 181
Aqua 207
— Ammoniae 227
— antimiasmatica 542
— antimiasmatica comp. Köchlini 578
— Barytae 405
— Binelli 1285
— Calcariae 416
Aqua Calcis 416
— Fortis 220
— Luciae 963
— Magnesiae 435
— Naphae 1040
— ophthalmica 150
— oxygenata 211

| | Seite. | | Seite. | | Seite. |
|---|---|---|---|---|---|
| Aqua oxymuriatica | 234 | Arsenigsaures Silberoxyd | 587 | Atropin | 1213 |
| — phagadenica | 563 | Arsensaures Silberoxyd | 587 | — salpeters. | 1212 |
| — strumalis | 323 | Arsenik | 302 | — salzs. | 1212 |
| — cohobatae | 178 | Arsenjodür | 310 | — schwefels. | 1213 |
| — destillatae | 178 | Arsenkalium | 372 | Atropinsalze | 1212 |
| Aquila alba mitigata | 889 | Arsenkupfer | 547 | Atropin, weinsaur. | 1213 |
| Aquileja vulg., blauer Farbstoff | 1096 | Arsenleber | 372 | Atropium | 1208 |
| Arabin | 1256 | Arsenmetalle | 312 | Attraction | 8 |
| — Zus. | 1262 | Arsennatrium | 395 | Aufbrausen | 180 |
| Arabisches Gummi | 1257 | Arsenoxyd, salzs. | 309 | Auflösung | 12 |
| Araeometer, Baumé's | 25 | Arsenrubin | 310 | Auflösung | 180 |
| — Cartier's | 25 | — spiessglanzhaltiger | 471 | Aufguss-Absud | 154 |
| — Gay-Lussac's | 25 | Arsensäure | 308 | Aufguss, geistiger | 152 |
| — Nicholson'sches | 29 | Arsensäure und Aethyloxyd | 717 | — heisser | 153 |
| Araeometer-Spindeln | 25 | Arsensaures Eisenoxydul | 530 | — kalter | 152 |
| Arbre du Lançon, Oel aus dem Harze d. | 1059 | Arsensilber | 587 | — wässriger | 152 |
| Arcanum duplicatum | 369 | Arsensolution, Fowler's | 373 | — weiniger | 152 |
| — Tartari | 751 | Arsensubsulfür | 310 | Aufthauen | 92 |
| Argentan | 537 | Arsensulfid | 311 | Auge | 483 |
| Argentum | 578 | Arsenspiessglanz | 471 | Augenstein | 541 |
| — foliatum | 580 | Arsen, weisser | 303 | Augenwasser | 150 |
| — nitricum | 582 | Arsenwasserstoff | 309 | Auras ammonicus | 591 |
| — oxydat. | 580 | Arterienhaut, Zus. | 1351 | Aurikelcamphor | 1065 |
| — sulphuric. | 586 | — mittlere, Zus. | 1351 | Auripigment | 311 |
| — vivum | 549 | Arthanitin | 1114 | Aurochloras chloronatricus | 594 |
| Argilla | 340 | Arznei-Begriff | 2 | Aurum | 588 |
| Aricin | 1187 | Arzneimittel-Aufbewahrung | 126 | Aurum ammoniatum | 591 |
| — schwefels. | 1187 | Arzneimittel-Begriff | 1 | — fulminans | 591 |
| Aricinsalze | 1187 | Arzneimittel-Zubereitung | 128 | — mosaicum | 501 |
| Armentum album | 510 | Asarin | 1063 | — muriatic. | 592 |
| Arnica montana, Harz von | 1080 | Asarit | 1063 | — muriat. natronat. | 594 |
| Arnicin | 1119 | Asbolin | 1316 | — oxydatum | 590 |
| Aronöl | 1062 | Aschblei | 478 | Ausdehnung | 8 |
| Arrowroot | 1245 | Asclepin | 1119 | Auslaugen | 152 |
| Arsen | 302 | Asparagin | 1157 | Auspressen | 134 |
| Arsenantimon | 471 | Asparaginsäure | 1158 | Aussüssen | 152 |
| Arsenblumen | 303 | Asparagins. Salze | 1159 | Austerschalen | 427 |
| Arsenbromür | 310 | Asparamid | 1157 | Ausziehung | 152 |
| Arsenbutter | 309 | Asparamsäure | 1158 | Axungia Anseris | 1024 |
| Arsencalcium | 426 | Aspartsäure | 1158 | — Asciae | 1014 |
| Arsenchlorür | 309 | Asphalt | 1314 | — Canis | 1024 |
| Arsenfluorür | 310 | Asphaltène | 1314 | — Equi | 1024 |
| Arsengold | 593 | Atmosphäre, electr. | 106 | — Leporis | 1024 |
| Arsenicum | 302 | Atome | 66 | — medullae Bovis | 1023 |
| — album | 303 | Atomgewichte, Anwendung derselben | 79 | — pedum Tauri | 1021 |
| Arsenige Säure | 302 | Atropasäure | 1033 | — Porci | 1024 |
| — amorphe | 304 | Atropin | 1208 | Azadirin | 1233 |
| — dimorphe | 304 | | | Azobenzid | 677 |
| — Entdeckungsmittel | 306 | | | Azobenzoid | 681 |
| — porcellanartige | 304 | | | Azobenzoyl | 679 |
| — glasartige | 304 | | | Azoleinsäure | 977 |
| Arsenigsaures Kupferoxyd | 547 | | | Azolitmin | 1127 |
| | | | | Azomarsäure | 1073 |
| | | | | Azot | 213 |
| | | | | Axotide benzoylique | 679 |
| | | | | Azulminsäure | 1274 |

Seite.

B

Baccilli 139
Badeschwämme, Anal. 1347
Badeschwammkohle 322
Baldrianöl 1054
Baldriansäure 930
Ballon 174
Balsama artificialia 151
Balsame, Aufbewahrung 128
Balsamum nucistae 1022
— sulphuris anisatum 988
— sulphuris terebinthinatum 988
Barium 403
— chloratum 407
— chlorür 407
Bariumhyperoxyd 406
Bariumhyperoxydhydrat 406
Bariumjodür 409
Bariumoxyd 403
Barium oxydat. 403
— sulphuratum 409
Bariumsulphür 409
Barometer, Gefäss- 31
— Heber- 31
Baryt 403
— aconitsaurer 873
— äpfelsaurer 912
— alhionsaurer 732
Baryt-Aethyloxyd, weinsaures 887
Baryt, alloxansaur. 658
— ameisensaurer 831
— baldriansaurer 932
— benzoeunterschwefelsaurer 675
— boraxsaurer 413
— buttersaurer 921
— camphorsaurer 925
— chinasaurer 919
— capronsaurer 922
— chlorsaurer 408
— chrysamins. 1156
— chrysolepins. 1157
— citronsaurer 868
— elaidinsaurer 971
Baryterde 403
Baryt, essigsaurer 753
Barythydrat 404
Baryt, jodsaurer 404
— isaethions.
— karbolsaurer 1294

Seite.

Baryt kohlensaurer 412
Baryt-Kali, weins. 888
Baryt, margarins. 944
— meconsaurer 848
— methionsaurer 732
Barytmethyloxyd, weinsaures 888
Baryt, milchsaurer 816
— myristinsaurer 940
— naphtalinunterschwefelsaur. 1300
Barytnatron, weins. 888
Baryt, ölsaurer 967
— phosphorigs. 412
— phosphorsaurer 412
— phcrinsalpeters. 1145
— pyrocitrons. 875
— salicyligs. 688
Barytsalpeter 406
Baryt, salpetersaur. 406
Barytsalze 405
Baryt, salzsaurer 407
— salzs. überoxydirt. 408
Barytseife 1010
Barytschwefelleber 410
Baryt, schwefels. 411
— sulfobenzidunterschwefelsaurer 677
— salzsaurer 949
— überjodsaurer 409
— unterschwefels. 411
— unterschwefligs. 411
— unterjodigsaurer 409
— thionursaurer 662
Barytwasser 405
Baryt, weins. 887
Baryta 403
— acetica 754
— carbonica 412
— chlorica 408
— jodica 409
— muriatica 407
— muriat. hyperoxygenata 408
— nitrica 406
— pura liquida 405
— sulphurata 410
— sulphurica 411
Basen 39
Basen, Begriff 192
Basische Salze 194
Basilienöl 1054
Bassorin 1259
— Zus. 1262
Baumwachs 1029
Bebeerin 1233

Seite.

Beharrungsvermögen 16
Beifussöl 1056
Beinschwarz 321
Benzamid 672
Benzhydramid 678
Benzil 680
Benzilsäure 680
Benzimid 679
Benzin 676
Benzoeäther 725
Benzoeblumen 668
Benzoeharz 1075
Benzoesäure 668
Benzoesäureäther 725
Benzoesaure Salze 669
Benzoeschwefelsäure 673
Benzoeunterschwefelsäure 675
Benzoeunterschwefelsaure Salze 675
Benzoin 679
Benzoinamid 680
Benzol 676
Benzon 678
Benzoyl 667
— Laurent's 680
Benzoylbromid 671
Benzoylchlorid 671
Benzoylcyanid 672
Benzoyljodid 672
Benzoylsäure 668
Benzoylsulfid 672
Benzoylwasserstoff 671
— ameisensaurer 673
— blausäurehaltiger 1042
— benzoesaurer 673
— Darst. 683
Berberin 1238
Berlinerblau 636
Berlinerblausäure 625
Bergamottencampher 1046
Bergamottöl 1046
Bergaptèn 1046
Bergblau 548
Berggrün 548
Bergtheer 1314
Bernstein 961
Bernsteinbitumen 962
Bernsteinöl 963
Bernsteinsäure 956
Bertramwurzharz 1080
Beryllerde 345
Beryllerde, benzoes. 670
Beryllium 345
Beryllsalze 345
Beschlag 188

| | Seite. |
|---|---|
| Bestandtheile, entferntere | 38 |
| — nähere | 38 |
| Bestuscheff's Nerventinct. | 704 |
| Betaorcein | 1127 |
| Betulinharz | 1075 |
| Beugung des Lichtes | 100 |
| Bewegung | 16 |
| — gleichförmige | 16 |
| — beschleunigte | 16 |
| — Grösse ders. | 17 |
| — zusammengesetzte | 17 |
| Bibergeilharz | 1079 |
| Bibernellharz | 1080 |
| Bibergeilöl | 1059 |
| Bibromisatin | 1140 |
| Bi-Boras natric. c. aq. | 399 |
| Bi-carbonas Kalicus | 377 |
| — Potassae | 377 |
| — natricus c. aq. | 398 |
| — Sodae c. aq. | 398 |
| Bichloretum cupricum c. aqua | 542 |
| — hydrargyri | 562 |
| Bichlorisatin | 1139 |
| Bichlorisatinsäure | 1139 |
| Bichlorisatyd | 1140 |
| Bier | 1327 |
| Bienenharz | 1030 |
| Bierhefe | 1331 |
| Bierwürze | 1326 |
| Bilifellinsäure | 1370 |
| Bilin | 1367 |
| Bilinsäure | 1375 |
| Binitrite d'Anthracenese | 1310 |
| Bioxalas kalicus | 612 |
| Bisam, künstlicher | 963 |
| Bisamharz | 1080 |
| Birkenblätter, gelber Farbstoff | 1089 |
| Birkenöl | 1057 |
| Bismuthum | 478 |
| — oxydatum | 479 |
| — oxydatum album | 481 |
| — subnitsicum | 481 |
| Bissen | 140 |
| Bisuccinamid | 958 |
| Bisulphas kalicus | 371 |
| Bisulfuret. hydrarg. nigr. | 568 |
| Bisulfuret. hydrarg. rubr. | 570 |
| — Stanni | 501 |
| — Stibii | 468 |

| | Seite. |
|---|---|
| Bitrartas kalicus c. aqua | 880 |
| Bittererde | 429 |
| — aconitsaure | 873 |
| — äpfelsaure | 913 |
| — camphorsaure | 925 |
| — essigsaure | 754 |
| — meconsaure | 848 |
| — milchsaure | 817 |
| Bittererde-Kali, weinsaures | 890 |
| Bittererde, kleesaure | 614 |
| — kohlensaure | 435 |
| — ölsaure | 967 |
| — weinsaure | 890 |
| Bittererde-Natron, weinsaures | 890 |
| Bittermandelöl | 1041 |
| Bittermandelöl | 671 |
| Bittermandelwasser | 682 |
| Bittersalz | 432 |
| Bitterspath | 437 |
| Bitterstoff | 1099 |
| Bitterwasser, künstliches | 434 |
| — natürliches | 434 |
| Black's graues Quecksilberoxydul | 576 |
| Blätter-Einsammlung | 127 |
| Blanc d'Espagne | 481 |
| Blanchinin | 1187 |
| Blasenofen | 144 |
| Blasenoxyd | 667 |
| Blasentang, verkohlter | 323 |
| Blattgelb | 1091 |
| Blattgrün | 1097 |
| Blattsilber | 580 |
| — falsches | 496 |
| Blau, sächsisches | 1151 |
| — Turnbull's | 641 |
| Blauholzroth | 1095 |
| Blausäure | 625 |
| Blaustoff | 323 |
| Blei | 502 |
| Bleiasche | 503 |
| Bleichlorid | 507 |
| Bleigelb | 504 |
| Blei, gebranntes | 507 |
| Bleiglas | 503 |
| Bleihyperoxyd | 506 |
| Bleihyperoxydul | 506 |
| Bleijodid | 507 |
| Bleikalk | 503 |
| Bleimercaptid | 709 |
| Bleioxyd, aconitsaur. | 873 |
| — äpfelsaures | 914 |

| | Seite. |
|---|---|
| Bleioxyd-Alkalien | 511 |
| Bleioxyd, ameisens. | 832 |
| — anemoninsaures | 1064 |
| — anderthalb bas. essigsaures | 759 |
| — anilsaures | 1144 |
| — baldriansaures | 932 |
| — bas. arseniks. | 509 |
| — benzoesaures | 670 |
| — benzoeunterschwefelsaures | 675 |
| — braunrothes | 506 |
| — buttersaures | 922 |
| — chinasaures | 919 |
| — chlorisatinsaur. | 1139 |
| — chromsaures | 511 |
| — chrysammins. | 1156 |
| — citrons. dreibas. | 869 |
| — citrons. überbas. | 869 |
| — citrons. zweibas. | 869 |
| — cyansaures | 621 |
| — elaidinsaures | 971 |
| — essigsaures | 757 |
| — essigs. drittel | 760 |
| — essigs. neutral. | 758 |
| — essigs. sechstel | 761 |
| — gallussaur., einbasisches | 857 |
| — gallussaures, zweibasisches | 857 |
| — gelbes | 503 |
| — gerbsaures | 853 |
| — honigsteinsaur. | 618 |
| Bleioxydkali, weins. | 894 |
| Bleioxyd, karbols. | 1294 |
| — kieselsaures | 511 |
| — kohlensaures | 509 |
| — margarinsaures | 944 |
| — meconsaures | 848 |
| — naphtalinunterschwefelsaures | 1300 |
| — ölsaures | 967 |
| — phocensaures | 923 |
| — picrinsalpeters. | 1145 |
| — phosphors. | 508 |
| — pyrocitrons. | 875 |
| — pyroweinsaur. | 906 |
| — rothes | 505 |
| — salicyligsaures | 688 |
| — salpetersaures | 506 |
| — salpetrigsaures | 506 |
| — schwefelsaures | 507 |
| — talgsaures | 949 |
| — thionursaures | 662 |
| — traubens. | 909 |
| — weinsaures | 894 |
| Bleipflaster | 1017 |

Seite.

Bleisaure Alkalien 511
Bleiseife 1010
Bleivitriol 507
Bleiweiss 509
Bleiweisspflaster 1019
Bleizucker 758
Bleichkalk 419
Bleichpulver, natronhaltiges 387
— englisches 419
Bleichflüssigkeit 387
— kalihaltige 358
Bleichsäure 231
Bleichwasser 234
Blubber 1013
Blumen-Einsammlung 127
Blut 1387
Blutkohle 321
Blutkuchen 1318
Blutkuchen 1388
Blutlauge 635
Blutroth 1390
Blutserum 1388
Blutwasser 1388
Blutwasser 1318
Bockstalg 1023
Boletsäure 1032
Boli 140
Boloretin 1314
Bor 331
Boracit 437
Boracium 331
Boras Sodae 399
Borax 399
— gebrannter 400
Boraxglas 400
— octaedrischer 400
— raffinirter 399
— roher 399
— usta 400
— veneta 399
— wasserleerer 400
Boraxsäure 332
— krystallisirte 333
Boraxsaures Quecksilberoxydul 576
Boraxweinstein 886
Boron 331
Boronoxyd 332
Boronsäure 332
Borsäure 332
Bougies 142
Brandharz 1290
Brandöl 1290
Branntwein 700
Branntweinbrennerei 1327
Brasilin 1095

Seite.

Brassica oleracea rubra, blauer Farbstoff darin 1096
Braunkohle, Zus. 1268
— Prod. der trock. Destillation 1291
Braunkohlen, Zersetzungsprod. darin vorkomm. Pflanz. d. Alkalien 1270
Braunkohlenöl 1291
Braunit 448
Braunspath 437
Braunstein 448
Braunsteinkönig 446
Braunsteinmetall 446
Brausepulver 399
Breaöl 1058
Brechung d. Lichtes 100
Brechbecher 454
Brechöl 1013
Brechweinstein 898
Brennen 185
Brennstahl 531
Brom 247
Bromal 772
Bromalkalien 249
Bromarsen 310
Bromarsin 787
Brombenzoesäure 675
Brombenzoes. Salze 676
Brombenzoyl 671
Bromcyan 644
Brometum hydrargyricum 566
— hydrargyrosum 565
— Kalii 361
Bromjod im Maximum 258
— im Minimum 258
Bromjodhydrat 258
Bromisatin 1140
Bromkalium 361
Bromkalk 421
Bromkohlenstoff, fest. 329
— flüssiger 329
Brommetalle 252
— bromquecksilbersaure 567
Bromnapthalase 1307
Bromnaphtalise 1307
Bromnatrium 389
Bromphenissäure 1295
Bromquecksilber, doppelt 566
Bromquecks. einfach 566
Bromquecksilbersäure 566

Seite.

Bromsalicylsäure 689
Bromsäure 249
Bromschwefel, einf. 286
— halb 286
Bromsilber 586
Bromsilicium 338
Bromstärkmehl 1251
Bromwasserstoffäther 707
Bromwasserstoffsäure 250
Bronze 549
Brot 1328
Brucin 1228
— jodwasserstoffsaures 1230
— oxalsaur. 1230
— phosphorsaur. 1230
— salpetersaur. 1230
Brucinsalze 1229
Brucin, salzsaures 1229
— schwefelsaures 1230
Brunolsäure 1298
Bryonin 1106
Buenin 1119
Büffelhorn 1351
Bund 126
Bukkoöl 1059
Burgunderpech 1073
Butter 1023
Butterarten 1021
Buttersäure 920. 921
Buttersäuren 920
Butyron 922
Butyrum antimonii 460
— Cacao 1022
— Stanni 500
— vaccinum 1023
Buxin 1234

C.

Cacaobutter 1022
Cadetsche Flüssigk. 785
Cadmia fornacum 485
Cämentation 185
Cämentirstahl 531
Cämentwasser 537
Caffeebohnen 1242
Caffein 1240
Caincabitter 1031
Caincanium 1031
Caincasäure 1031
Cajeputöl 1047
Calcaria 415
Calcaria acetica 754
— carbonica 427
— chlorata 419

Seite.

Calcaria extincta 416
— hydrata 416
— hydrochlorica 418
— hypo-jodosa 421
— jodata 421
— jodica 422
— muriatica sicca 417
— nitrica 417
— oxymuriatica 419
— phosphorica 425
— pura liquida 46
— sulphurata 422
— sulphurato-stibiata 477
— sulphurica 424
Calcinatio 185
Calcium 414
— chloratum kryst. 417
— fluoratum 422
— jodatum 421
— oxydatum 415
— sulphuratum 422
Calciumoxyd 415
Calciumhyperoxyd 417
Calendulin 1322
Calmusöl 1049
Calomel 559
Calorimotor, Hare's 112
Calx antimonii alba 471
— antimonii c. sulphure, Hoffm. 477
— Marcasitae 479
— usta 415
— viva 415
— Zinci 484
Camphen 1037
Camphilen 1037
Camphor 929
— künstlicher 1037
Camphoröl 928
Camphorsäure 924
— wasserfreie 926
Camphron 930
Candelae fumales 142
Canellin 1119
Caniramin 1228
Cantharidencamphor 1065
Cantharidin 1065
Caprinsäure 920. 922
Capronsäure 920. 922
Capsicin 1080. 1233
Caput mortuum Vitrioli 518
Caragheenschleim, Zus. 1262
Caramel 802

Seite.

Carapin 1232
Carbo 312
Carbobenzid 678
Carbonas barytae 412
— baryticus 412
— calcicus 427
— cupricus 548
— ferrosus 532
— kalicus 374
— Lixiviae 374
— Magnesiae c. hydrate Magnesiae 435
— natricus c. aqua 395
Carbonas zincicus 491
Carbo animalis 321
— sanguinis 321
— Spongiae 322
Carbolsaures Kali 1293
Carbonisatio 187
Cardamomenöl 1048
Carmin 1152
— Bereitungsart 1152
— blauer 1133. 1134
Carminstoff 1152
Carotin 1086
Carthäuserpulver 466
Carthagena-China, Pflanzenbase darin 1188
Carthamin 1092
Carthaminsäure 1092
Caryophyllin 938
Cascarillin 1119
Cascarillöl 1055
Casein, Thier- 1338
Cassave 1245
Cassiaöl 692
Cassiin 1119
Cassius's Purpur 594
Casslergelb 507
Castin 1234
Castorin 1026
Castoreum-Resinoid 1079
Castoroil 980
Catechin 863
Catechu 863
Cathartin 1107
Causticum antimoniale 460
— lunare 582
Cautchen 1068
Cauterium potentiale 350
Cautschin 1068
Cautschuc 1066
Cedriret 1284
Cedroöl 1040
Cellulose 1266
Cendres bleues 548

Seite.

Centaurin 1100
Centralkräfte 18
Centrifugalkraft 18
Centripetalkraft 18
Cera 1027
— citrina 1027
— viridis 763
Cerain 1028
Cerainsäure 1030
Cerasin 1259
Cerata 151
Cerebrinsäure 1377
Cerebrolein 1378
Cereoli 142
Cerin 1028
Cerium 438
Ceriumchlorid 439
Ceriumchlorür 439
Ceriumoxyd 439
Ceriumoxydsalze 439
Ceriumoxydul 439
Ceriumoxydulsalze 439
Ceroxydul, ameissaur. 832
Ceroxydul, schwefels. 439
Ceroxydul, weinsaur. 890
Cerosin 1030
Cerussa 509
— antimonii 470
— citrina 504
Cetaceum 1025
Ceten 841
Cetin 1024
Cetrarin 1103
Cetyl 839
Cetylchlorür 840
Cetyoxyd-kali, schwefelsaures 840
Cetylsäure 942
Chabertsöl 1038
Chaerophyllin 1235
Chalybs 531
Chamäleon mineral. 449
Charta cerata 142
Chelerythrin, schwefelsaures 1201
Chelerythrin 1200
— chelidons. 1201
— phosphors. 1201
Chelidonin 1199
— phosphors. 1200
— salpeters. 1200
— salzsaures 1200
— schwefelsaures 1200
Chelidonsäure 1031
Chelidonsaur. Chelerythrin 1201
Chelidoxanthin 1090

Seite.

Chemie unorganische 192
Chemie der einfachen Radicale 192
— der zusammengesetzten Radicale 192
— organische 192
Chermesroth 1152
Chica 1092
China nova, Pflanzb. 1188
Chinastoff 1173
Chinasäure 917
Chinasaur. Chinin 1180
— Cinchonin 1184
Chinium 1173
Chinin 1173
Chinaharz 1173
Chininsalze 1173
Chinin chinasaures 1180
Chinin chlorsaures 1177
Chinin citronens. 1180
Chinin - Eisenoxydul, blaus. 1179
— eisenblaus. 1179
— essigsaures 1180
— galluss. 1180
— jodwasserstoff. 1177
— jodsaures 1177
— klees. 1180
— phosphors. 1179
— salzsaures 1177
— schwefels. bas. 1178
— schwefels. einf. 1179
— unterschwefels.
— weinsaures 1180
Chinoidin 1185
Chinovabitter 1113
Chinovasäure 1033
Chinoyl 919
Chitin 1348
Chiococcin 1222
Chlor 231
— wässriges 234
Chloracetylsäure 770
Chloracetyls. Salze 771
Chloral 768
Chloral, unlösliches 769
Chloralhydrat 769
Chloralumium 343
— wasserhaltiges 343
Chlorammonium 245
Chloranilam 1141
Chloranilammon 1141
Chloranil 1140
Chloranilsäure 1144
Chloranthracenuse 1310
Chlorantimon, anderth. 460
— wässriges andh. 462

Seite.

— doppelt 463
— einfach 460
Chlorarsen 309
Chlorarsin 786
Chloras baryticus 408
— calcicus 421
— kalicus 358
— potassae 358
Chlorbarium 407
Chlorbenzid 678
Chlorbenzol 678
Chlorbenzoyl 671
Chlorblei 507
Chlorboron 334
Chlorbrom 252
Chlorbromnaphtalose 1307
Chlorcalcium 417
— basisches 419
— krystallisirtes 417
Chlorcamphen 1036
Chlorcautschin 1068
Chlorchrom 445
Chlorcyan 643
Chlorcyanaether 773
Chlorcyanwasserstoffsäure 623
Chloreisen, anderthalb 521
— einfach 520
Chloretheral 776
Chloretum ammonii 245
Chloretum auri cum Chloreto natrii 594
Chloretum auricum 592
— barii c. aq. 407
— Calcii 417
— cupricum 542
— ferricum 521
— ferric. cum Chloreto ammonico 523
— ferrosum 520
— hydrargyricum 562
— hydrargyrosum 559
— Kalii 355
— Kalicum 355
— Natri 387
— Natrii 386
— natricum 386
— Sodae 386
Chlorgold 592
Chlorgoldsaures Natriumchlorid 594
Chlorhaltige Untersalpeters. 244
Chlorhydrat, festes 234
Chlorid 39
Chloridum stibicum 463
Chloridum stibiosum 462

Seite.

Chlorige Säure 237
Chlorindatmit 1143
Chlorindin 1140
Chlorindopten, gechl. 1142
Chlorindoptensäure 1143
Chlorine 231
Chlorine, dreifach oxygenirte 237
Chlorinsäure, oxyg. 239
Chlorisatin 1138
Chlorisatinsäure 1139
Chlorisatyd 1140
Chlorisatydsäure 1140
Chlorjod im Maximo 258
Chlorjod im Minimo 258
Chlorkali 358
Chlorkalium 355
Chlorkalk 419
Chlorkohlenoxyd 614
Chlorkohlensäure 614
Chlorkohlens. Aether 725
Chlorkohlenst. andert. 329
— einfach 328
— halb 328
Chlorkupfer einfach 541
Chlormagnium 431
Chlormangan 451
Chlormenthen 1052
Chlormetalle 246
Chlormethylaether 837
Chlormolybdän 443
Chlornatrium 386
Chlornatron 387
Chlornaphtalase, salzsaure 1306
Chlornaphtalase 1306
Chlornaphtalese 1306
Chlornaphtal., salzs. 1306
Chlornaphtalis 1306
Chlornaphtalos 1307
Chlornaphtalinsäure 1307
Chlorocinnose 694
Chlorometer 235
Chlorometer 419
Chloromichmyls. 1383
Chlorophenis, salzs. 1295
Chlorophyll 1097
Chloroxyd 235
Chloroxydul 235
Chlorphenessäure 1295
Chlorphenis 1295
Chlorphenissäure 1295
Chlorphosph. im Maximum 301
Chlorphosphor im Minimum 301
Chlorphosphorstickst. 301

Seite.
Chlorprotoxyd 235
Chlorquecksilber, einf. 562
Chlorquecksilber, dop. 562
Chlorquecksilber
— quecksilberoxyd 563
Chlorquecksilbers. 562
Chlorsalicylimid 689
Chlorsalicylsäure 688
Chlorsalze 197
Chlorsäure 238
— oxydirte 239
Chlorsaures Kali 358
— Chinin 1177
— Chinchonin 1183
Chlorscheel 442
Chlorschwefel, einf.
— halb 256
Chlorsilber 585
Chlorsilberammoniak 585
Chlorsilicium 338
Chlorspiroyl 688
Chlorstickstoff 244
Chlorstrontium 414
Chlortantal 441
Chlortitan 440
Chlortitan — Ammoniak 440
Chloruran 446
Chlorvalerisinsäure 932
Chlorvalerosinsäure 933
Chlorvanadin 444
Chlorwasser 234
Chlorwasserstoffaeth. 706
Chlorwasserstoff-Chlorhelenin 1063
Chlorwasserstoffs. Anilin 1166
Chlorwasserstoffs. 240
Chlorinwismuth 482
Chlorzink 488
Chlorzinn, doppelt 500
Chlorzinn, einfach 500
Chocoladebereitung 139
Cholansäure 1374
Choleinsäure 1368
Cholinsäure 1372
Cholsäure 1374
Choloidinsäure 1371
Cholsterin 1025
Cholsterinsäure 1026
Chondrin 1358
Chrom 444
Chromchlorid 445
Chromchlorid, chromsaures 445
Chromchlorür 445
Chromgelb 511

Seite.
Chromoxyd 444
Chromoxyd, braunes 445
— ölsaures 967
— weinsaures 895
Chromoxydhydrat 445
Chromoxydkali, klees. 614
Chromox. Kali weins. 895
Chromoxydsalze 445
Chromsäure 445
Chromsaur. Bleioxyd 511
Chromsaur. Silberox. 587
Chrysamminsäure 1155
Chrysamminsäure u. Ammoniak 1156
Chrysammins. Baryt 1156
— Bleioxyd —
— Kali —
— Kalk —
— Kupferoxyd —
— Natron —
— Silberoxyd —
— Zinkoxyd —
Chrysammins. Salze 1155
Chrysanilsäure 1146
Chrysen 1290
Chrysenase, nitrite de 1290
Chrysocolla Plinii 399
Chrysolepinsäure 1156
Chrysolepinsaures Ammoniak 1157
— Baryt —
— Kali —
— Natron —
— Silberoxyd —
Chrysolith 437
Chylus 1382
Chymus 1379
Cinchonin 1181
— chininsaur. 1184
— chlorsaures 1183
— essigsaures 1184
— gallussaures 1184
— jodsaur. 1183
— jodwasserstoffs 1183
— kleesaur. 1184
— phosphors. —
— salpetersaur. —
— salzsaur. 1183
— schwefels. 1184
— weinsaur. 1184
Cinchoninsalze 1183
Cinchonium 1181
Cicutin 1168
Cicutin 1234
Cineres clavellati calcinati 374
— clavellati crudi —

Seite.
Cinis antimonii 457
Cinis bismuthi 479
— Plumbi 503
— Stanni 498
— Zinci 484
Cinnabaris 571
Cinnameïn 694
Cinnamyl 692
Cinnamylsäure 693
— Salze —
Cinnamylwassertoff 693
— salpetersaurer 694
Circulirfeuer 145
Cissampelin 1236
Citren 1040
Citrilen 1040
Citronenöl 1039
Citronensäure 865
Citronensäure, Zersetz. d. Wärme 870
Citronensaur. Chinin 1180
Citronens. Morphin 1194
Citronensaure Salze 866
Citronyl 1040
Citryl 1040
Clysma 151
Coagulatio 185
Cobaltum 535
— crystallisatum 302
Coccusroth 1152
Cochenille, Farbstoff, der 1152
Cocinsäure 938
Cocogninsäure 1032
Cocosbutter 1022
Codein 1195
Codeinsalze 1196
Codeinum 1195
Coeruleum berolinense 636
Coerulin 1133
Cohäsionskraft 9
Cohobiren 178
Colatorium 132
Colchicin 1217
Colchicinsalze 1219
Colchicium 1217
Colcothar 518
Coliren 132
Colla 1358
Colletiin 1119
Collutorium 150
Collyrium 150
Colocynthin 1106
Colopholsäure 1072
Colophon, Alphaharz des 1072
— Beta-Harz, des —

Seite.

Colophon., krystall. Harz des 1072
— nicht kris. Harz d. 1072
Colophonium 1074
— album —
— commune —
— succini 962
Coloquinthenbitter 1106
Color indicus 1148
Colostrum 1343
Columbin 1109
Columbium 441
Columbium 1109
Compressionsfeuerzeuge 98
Concretionen aus den Speichelgängen von Pferden 1381
Condita 139
Confectiones 139
Coniin 1168
— essigsaures 1171
— salpetersaures 1171
— salzsaures —
— weinsaures —
Coniinsalze 1170
Coniinsäure 1032
Conquassare 130
Conservae 139
Conserven 139
Contusio 130
Convolvulin 1236
Convolvulus arvensis, Harz davon 1079
Copaivabalsamöl 1041
Copaivaharz 1074
Copal 1079
Copalfirnisse 1080
Corianderöl 1051
Coriarin 1119
Cornea, Zus. 1363
Cornin 1105
Cornu Cervi ustum album 425
Corpus pro balsamo sulphuris 988
Corticin 1119
Corydalin 1231
Cosmeticum Clavii 481
Courbarillöl 1059
Cremor 183
Cremor tartari solubil. 886
Creta 427
Cribra 131
Crocus antimonii 475
Crocus martis 518
Crocus metallorum 475

Seite.

Crocus veneris 539
Crotonin 1233
Crotonöl 1013
Crotonsäure 924
Crozophora tinctoria, blr. Farbestoff, 1097
Crucibula 186
Cryophor Wollaston's 93
Crystallisatio 163
Cubebin 1117
Cubebenöl 1041
Culilabanöl 1045
Cuminsäure 936
Cumyl 936
Cuprum 537
— ammoniacale 546
Cuprum ammoniat. 541
— ammoniato mur. 542
— bisulphurat. 543
— muriat. oxydat. 542
— nitric. 541
— oxydatum 539
— oxydulat. 538
— sulphuratum 543
— sulphur. ammon. 546
— sulphur. oxyd. 544
— ustum 543
Curara 1231
Curarin 1230
Curcumagelb 1085
Curcumin 1085
Cusco-Cinchonin 1187
Cusparin 1232
Cuve de pastel 1150
Cyamelid 625
Cyan 323
Cyan 618
Cyan u. Ammoniak 647
Cyan u. Schwefelwasserstoff 653
Cyan u. Wasser, Zers. 647
Cyan, Doppelverb. mit Metall. 633
Cyanammonium 628
Cyanargen 788
Cyanarsin 787
Cyanbenzoyl 672
Cyanbromid 644
Cyanchlorid 643
Cyaneisen 631
Cyaneisenkalium 635
Cyaneisennatrium 636
Cyanetum hydrargyricum 632
Cyanetum kalii 629
Cyangold 633
Cyanilsäure 649

Seite.

Cyanjodid 644
Cyankalium 629
Cyankobalt 631
Cyanmetalle 324
Cyannatrium 633
Cyanogen 323
Cyanpalladium 630
Cyanquecksilber 632
Cyansäure 618
Cyansäureäther 725
Cyansilber 612
Cyansulfid 645
Cyansulfidwasserstoff 645
Cyanursäure 624
Cyanursäure, unlösl. 625
Cyanwasserstoffsäure 625
Cyanwasserstoffsäureäther 709
Cyanwasserstoffsaure Strychnin 1227
Cyanzink 631
Cyclamin 1114
Cynapin 1234
Cypressenöl 1057
Cystin 1385
Cysticoxyd 667
Cytisin 1107

D.

Dadyl 1037
Dahlienöl 1057
Dahlin 1251
Dammarharz 1078
Dammerde, Zersetzungsprod. darin vorkommende Pflanzenüberreste d. Alkalien 1270
Dampf 15
Dampfbäder 146
Dampfkochung 155
Daphnin 1104
Daphnin 1232
Darrmalz 1326
Datiscagelb 1089
Datiscin 1119
Daturin 1205
Daturin, schwefels. 1207
Daturinsalze 1207
Daturium 1205
Decantatio 136
Decantirgefässe 136
Decocto infusum 154
Decoctum 153
Decrepitatio 185
Dehnbarkeit 10
Deliquescentia 148
Delphinin 1220

Seite.
Delphinium 1220
Delphinsäure 923
Defectur 189
Desoxydirung 205
Despumatio 134
Desrosne'sches Salz 1148
Destillatio 172
Destillation, trockne 181
Destillationsprod. des Alaunschiefers 1310
Destillationsprod. der Braunkohlen 1291
Destillationsprod. des Holzes 1274
Destillationsprod. der Steinkohlen 1291
Destilliren 176
Destillirblase 172
Detonnatio 187
Dextrin 1249
Dextrin, Zus. 1253
Dextrinbaryt 1249
Deutoxid 205
Diachylon-Pflaster 1017
Dialursäure 664
Diamant 313
Diana 578
Diastase 1325
Dichtigkeit 3
Dicksäfte 167
Digestio 152
Digestion 152
Digestivsalz 355
Digitalin 1235
Dilapsio 185
Dillöl 1041
Diosmin 1119
Dissolutio 180
Dogfishoil 1014
Dolomit 437
Doppelsalz 369
Doppelsalze 194
— neutr. d. Aethylox. 711
Doppelspath, isländ. 427
Dostenöl 1053
Dostenöl, cretisches 1053
Dracenin 1078
Drachenblut 1091
Drachenblutharz 1078
Draco mitigatus 559
Druckerfirniss 1012
Dumasin 781
Durchschlag 129
Durchseihen 132
Dyslysin 1373

E.

Eau de Javelle 358
Seite.
Eau de Luce 963
Ebene schiefe 20
Ebur ustum nigrum 321
Ecclegma 150
Effervescentia 180
Edulcoratio 152
Eichengerbsäure 851
Eichengerbs. Strychnin 1228
Eichenholz, vermodertes, Zus. 1268
Eichenrindebitter 1102
Eieröl 1021
Eihaut, innere, Zus. 1363
Einäscherung 188
Einsalzen 143
Einspritzung 151
Einweichung 152
Eisen 512
Eisen u. Kalium 534
Eisenalaun 534
Eisenbisulfuret 527
Eisenblausäure 634
Eisenblausaur. Chinin 1179
Eisenblumen 521
Eisenchloridl. äth. 700
Eisenchlorid 521
— Chlorammonium 523
Eisenchlorür 520
Eisencyanid 631
Eisencyankalium 635
Eisencyanür 631
— Cyanid 631
— Cyanid 636
Eisenextract 913
Eisenjodid 525
Eisenjodür 524
Eisenkugeln 891
Eisenmohr 515
Eisenöl 522
Eisenoxyd 518
Eisenoxyd-Ammoniak, salzs. 523
Eisenoxyd, äpfelsaur. 913
Eisenoxyd, arsens. 531
— benzoes. 670
— essigsaures 756
— gerbsaures 853
— jodsaur. 525
— meconsaures 848
— ölsaures 967
— phosphorsaures 530
— salpetersaures. 520
— salzsaures 521
— schwefelsaures 529
Eisenoxydhydrat 518
Seite.
Eisenoxydkali, kohlens. m. überschüss. Kali 534
Eisenoxydkali, weins. 891
Eisenoxydsalze 519
Eisenoxydul 514
— arseniksaures 530
— benzoesaures 670
— blausaures 631
— blausaures 636
— essigsaures 756
— gerbsaures 853
— jodsaures 525
— kohlensaures 532
— meconsaures 848
— milchsaures 817
— phosphorsaures 580
Eisenoxydul, salpet. 520
— salzsaures 520
— schwefelsaures 528
— weinsaures 891
— Chinin, blaus. 1179
Eisenoxydulkali blaus. 635
— weins. 891
Eisenoxydulhydrat 514
Eisenoxyduloxyd 515
Eisenoxydul, arsens. 530
— oxyd, phosphors. 530
Eisenoxyduloxydhydr. 517
Eisenoxyduloxydsalze 517
Eisenoxydulsalze 515
Eisenoxydulzinkoxyd, blausaures 640
Eisenpersulfid 527
Eisensafran 518
Eisensalze, kiesels. 533
Eisenseife 1010 u. 1020
Eisensesquisulfuret 527
Eisensulfid 527
Eisensulfür 525
Eisensulfuret 525
Eisentinctur Ludwig's 893
— salzsaure 521
— Stahls 534
— tartarisirte 893
Eisenuntersulfuret 525
Eisenvitriol 528
Eisenweinstein 891
Eisessig 745
Eiweisstoff 1333
Elaen 998
Elaeosacchara 137
Ellagallussäure 860
Elaidinsäure 965 u. 970
Elaidinsäure, Zersetzung durch Kali 978
Elaldehyd 738

| | Seite. |
|---|---|
| Elasticität | 1) |
| Elaterin | 1105 |
| Elayl | 774 |
| Electricität | 104 |
| — entgegengesetzte | 106 |
| — negative | 106 |
| — positive | 106 |
| Electrisirmaschine | 105 |
| Electroden | 116 |
| Electrolyt | 116 |
| Electromagnetismus | 121 |
| Electrophor | 108 |
| Electrum | 961 |
| Electrometer Volta's | 117 |
| Electuaria | 140 |
| Elemente chemische | 37 |
| Elemiharz | 1075 |
| Elemiöl | 1039 |
| Elfenbein, schwarzgebranntes | 321 |
| Elixir | 153 |
| Elixiria | 153 |
| Elixivatio | 152 |
| Elutriatio | 132 |
| Email | 499 |
| Emetin | 1221 |
| Emetine colorée | 1222 |
| Emetium | 1221 |
| Emplastrum alb. eoct. | 1019 |
| — anglicum | 143 |
| — Cerussae | 1019 |
| — Diachylon | 1017 |
| — hydrargyri | 1020 |
| — Lythargyri | 1017 |
| — plumbi | 1017 |
| — de spermate ranarum | 1019 |
| Empois | 1046 |
| Emulsin | 683 |
| Emulsin | 1321 |
| Emulsio amygdalarum | 149 |
| Emulsion | 148 |
| Enallochrom | 1098 |
| Enema | 151 |
| Ens Veneris | 543 |
| Entbindungsmoment | 46 |
| Entwicklungsflaschen | 183 |
| Enzianbitter | 1100 |
| Epidermose | 1355 |
| Erde glasachtige | 336 |
| Erden | 197 |
| Erdharz, elastisches | 1315 |
| Erdpech | 1314 |
| Ergotin | 1111 |
| Ernährungsprocess d. Pflanzen u. Thiere | 1397 |
| Erythrilin | 1125 |

| | Seite. |
|---|---|
| Erythrilinbitter | 1125 |
| Erythrin | 1119, 1124 |
| Erythrische Säure | 656 |
| Erythrogen | 1153 |
| Erythroleinsäure | 1127 |
| Erythrolein | 1127 |
| Erythrolitmin | 1128 |
| Erythronium | 443 |
| Erythrophyll | 1096 |
| Erythroprotid | 1354 |
| Esdragonöl | 1056 |
| Eselskürbissbitter | 1105 |
| Esenbeckin | 1235 |
| Essenzen | 152 |
| Essentiae | 152 |
| Essenz, flüchtige | 1082 |
| Essigäther | 748 |
| Essige, medicinische | 152 |
| Essiggeist, versüsster | 749 |
| Essignaphta | 748 |
| Essigsäure | 740 |
| — Zersetzungsprod. | 779 |
| — Atropin | 1213 |
| — Chinin | 1180 |
| — Cinchonin | 1184 |
| — Coniin | 1171 |
| — Morphin | 1194 |
| — Strychnin | 1228 |
| — Salze | 747 |
| — Zersetzungsprod. | 779 |
| Euchlorine | 235 |
| Eudiometer | 215 |
| — von Achard | 215 |
| — von Brunner | 216 |
| — - Berthollet | 215 |
| — - Davy | 215 |
| — - Döbereiner | 216 |
| — - Fontana | 215 |
| — - Reboul | 215 |
| — - Scheele | 215 |
| — - Gay Lussac | 216 |
| — - Saussure | 216 |
| — - Volta | 216 |
| Eugenin | 938 |
| Eupatorin | 1235 |
| Euphorbiin | 1235 |
| Euphorbiumharz | 1075 |
| Eupion | 1288 |
| Evaporatio | 163 |
| Evonymin | 1119 |
| Excremente | 1382 |
| Expressio | 134 |
| Extracte | 166 u. 168 |
| — einfache | 168 |
| — heiss ausgezogne | 168 |
| — kalt ausgezogene | 168 |
| — wässrige | 168 |

| | Seite. |
|---|---|
| Extracte, wässrige | 1099 |
| — weingeistig | 1099 |
| — weinige | 168 |
| — zusammengesetz. | 168 |
| Extractio | 152 |
| Extractivstoff | 1099 |
| — bitterer | 1099 |
| — milde bitterer | 1099 |
| — des Opium | 1111 |
| — narkotisch. bitterer | 1099 |
| — scharf bittrer | 1099 |
| Extractivstoff, süsser | 1264 |
| Extracta calide par. | 168 |
| — composita | 168 |
| — frigide parata | 168 |
| — Garayana | 168 |
| — simplicia | 168 |
| Extractum ferri pomatum et cydoniatum | 913 |


## F


| | |
|---|---|
| Faecula | 1244 |
| Faecula aronis | 1254 |
| — iridis | 1254 |
| Fällung | 183 |
| Fällungsmittel | 183 |
| Fäulniss von schwefel- und stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen | 1329 |
| Fäulnissprocess der Pflanzen | 1268 |
| Fagin | 1119 |
| Fallkrautblumenharz | 1080 |
| Falllinie | 19 |
| Farbe, rothe der Blumen | 1096 |
| Farbenbild | 101 |
| Farbenzerstreuung | 101 |
| Farbstoffe | 1084 |
| — Bleichen der | 1084 |
| — blauer | 1096 |
| — gelber | 1085 |
| — grüner | 1097 |
| — rother | 1091 |
| — rother d. Blätter im Herbst | 1096 |
| Farrenkrautwurzelöl | 1021 |
| Fasciculus | 126 |
| Faser,. stärkmehlart. | 1254 |
| Fasergyps | 425 |
| Faulbaum, gelbe Rinde vom | 1086 |
| Fayence | 344 |
| Federharz | 1066 |
| Federn, Zus. | 1351 |

Seite.
Feile 132
Fellansäure 1375
Fenchelöl 1050
Ferment 1331
Fermentatio 187
Fernambuckholzöl 1057
Fernambuckroth 1095
Ferridcyan 640
Ferridcyaneisen 641
Ferridcyankalium 641
Ferridcyanmetalle 640
Ferridcyanwasserst.-säure 640
Ferrocyan 634
Ferrocyanammonium 634
Ferrocyanbarium 636
Ferrocyanblei 636
Ferrocyaneisen 636
Ferrocyanid d. Eisens bas. 639
Ferrocyanide 634, 635
Ferrocyankalium 635
— Calcium 639
— Eisen 639
— Ferrocyanideisen 639
— Ferrocyanzink 640
Ferrocyankupfer 636
Ferrocyannatrium 636
Ferrocyanquecksilber 636
Ferrocyanüre 634, 635
— mit 2 bas. Metall. 639
Ferrocyanverbindung, Constit. 642, 643.
Ferrocyanwasserstoff-säure 634
Ferrocyanzink 636
Ferrum 512
— bisulphuratum 527
— carbonicum 518
— carbonic. oxydul. 532
— carb. saccharat. 533
— chloratum 520
— hydrocyanicum oxydo-oxydulat 636
— jodatum 525
— muriat. oxydat. 521
— muriat oxydul. 520
— nitr. oxydat 520
— nitricum oxydulat 520
— oxydatum fuscum 518
— oxydo-oxydulat. 515
— oxydulatum 514
— oxydul. nigrum 515
— sesiquchlorat 521
— sulphuratum. 525
— sulphur. oxydat. 529
— sulphur. oxydulat. 528

Seite.
Fettarten 980
Fette, feste 1021
Fette weiche 1021
Fette Körper Wirkung der Wärme 982
Fettsäure 969
Feuerluft 198
Feuerzeug Döbereiner's 208
Fibrin, - Thier 1337
Fichtelit 1313
Fichtenharz 1073
Fichtenrinde, Hauptb. 1268
Filtriren 133
Filtrirkorb 133
Filtrirmaschine Romershausen's 133
Fingervoll 126
Firnisse, fette 1081
Fischleimsüss 1265
Fischthran 1013
Fish oil 1013
Flasche Florentiner 177
Flatterruss 1316
Flavinschwefelsäure 1134
Flechten Einsamml. 128
Flechtenbitter 1102
Flechtenstärkmehl 1251
Fleischerhaltendes Princip 1279
Fliegengift 302
Florentiner Lack 1152
Flores 180
— Antimonii 455
— Bismuthi 480
— Benzoes 668
— Cupri 539
— Salis ammon. dep. 245
— Salis Amm. mart. 523
— Salis Amm. Vener. 543
— Sulphuris 261
— Sulphuris loti 261
— viride aeris 761
— Zinci 484
Flüchtigkeit 11
Flüssigkeit, Boyles rauchende 283
— Labarraque's 387
— natronhaltige 387
Fluor 258
Fluor albus 375
Fluor niger 375
Fluorarsen 310
Fluorarsin 787
Fluorboron 335
Fluor-Boron Ammon. 259
Fluorcalcium 422

Seite.
Fluoretum Calcii 422
Fluoridum hydricum 259
Fluorine 258
Fluorkalium 366
— Fluorwasserstoffs. 366
Fluormetalle 259
Fluornatrium 390
Fluorsalze 197
Fluorsiliciumgas 338
Fluorsilicium-Kalium 380
— metalle 339
— Natrium 401
Fluorwasserstoffsäure 259
Fluss schneller, Baumé's 354
Fluss, wässriger 44
Flufssäure 259
Flusspath 422
Flusspathsäure 259
Fomentatio 150
Formeln 79
Formomethylal 827
Formyl mit Chlor 833
Formylchlorid 835
Formylbromid 836
Formyljodid 836
Formylsäure 828
Formylsulfid 836
Fotum 150
Fraxinin 1115
Fraueneis 424
Frischstahl 531
Froschlaichpflaster 1019
Früchte Einsamml. 128
Fruchtmark 167
Fuligo splendens 1316
Fumaramid 917
Fumarin 1233
Fnmarsäure 916
Fungin 1322
Fusio 186
Fusssohle-Oberhaut, Zus. 1351

G.

Gadolinerde 438
Gährung 187
— schleimige 813
— weingeistige 811
Gänsefett 1024
Galambutter 1023
Galbanumöl 1056
Galeerenofen 146
Galena 507
Galeopsis villosa, Harz von 1080
Galgantöl 1048

| | Seite. |
|---|---|
| Galipot | 1073 |
| Galitzenstein, weisser | 489 |
| Gallitzenstein, blauer | 544 |
| Gallaepfel, gelber Farbstoff darin | 1089 |
| Galläpfeltinctur | 860 |
| Galle | 1368 |
| Gallenfett | 1025 |
| Gallensäure | 1368 |
| Gallensteine | 1375 |
| Gallerte | 172 |
| Gallussäure | 855 |
| — Zersetzung durch Wärme | 557 |
| Gallussaure Salze | 856 |
| Galluss. Chinin | 1180 |
| Galluss. Cinchonin | 1184 |
| Galmei, künstlicher | 491 |
| Galvanismus | 110 |
| — Theorie u. Gesch. | 118 |
| Galvan. Kette | 110 u. 112 |
| Gargarisma | 150 |
| Gase | 15 |
| Gasentwicklung | 183 |
| Gas ölbildendes | 320 |
| — — | 774 |
| Gas, ölerzeugendes | 320 |
| Gebläse Neumannisch. | 201 |
| Gehirn | 1376 |
| Gehirncholsterin | 1378 |
| Gehirnwachs | 1378 |
| Gein | 1270 |
| Geinsäure | 1270 |
| Geist, abgezogener | 179 |
| Geist, wilder | 315 |
| Gelatina | 172 |
| Gelatina | 1358 |
| Gelbholzgelb | 1088 |
| Gelée | 172 |
| Genièvre | 1038 |
| Genista tinctoria, gelber Farbstoff | 1089 |
| Gentianin | 1100 |
| Geräthschaften | 143 |
| Geraniin | 1119 |
| Gerbestoff | 851 |
| Gerbsäure | 851 |
| — u. Basen | 852 |
| — Zersetzungsprod. | 853 |
| — Zersetzungsprod. durch Wärme | 857 |
| Gerinnung | 185 |
| Gerstenmehl, Anal. | 1330 |
| Geschrei des Zinns | 496 |
| Gesetz, Mariottisches | 33 |
| Getreidebranntwein | 1328 |
| Getreideöl | 1328 |

| | Seite. |
|---|---|
| Gewicht Apotheker- | 125 |
| — absolutes | 9 |
| — Civil | 128 |
| — französisches | 125 |
| — Medicinal | 125 |
| — specifisches | 9 u. 24 |
| Giesspuckel | 186 |
| Gilla Theophrasti | 489 |
| Gift | 2 |
| Giftmehl | 303 |
| Giftschrank | 125 |
| Gin | 1038 |
| Gips | 424 |
| Gips, gebrannter | 424 |
| Glacies mariae | 424 |
| Glätte | 503 |
| Glanzmangan | 448 |
| Glanzruss | 1316 |
| Glas | 379 |
| Glas | 428 |
| Glaubersalz | 391 |
| Glaucin | 1201 |
| — salzsaur. | 1201 |
| — schwefelsaures | 1202 |
| Glaucopicrin | 1202 |
| — phosphors. | 1202 |
| — salzs. | 1202 |
| — schwefels. | 1202 |
| Gliadin | 1323 |
| Globuli martiales | 891 |
| Globuli, Sanguinis | 1387 |
| Globulin | 1389 |
| Glockengut | 549 |
| Glucinerde weinsaure | 890 |
| Glucinsäure | 801 |
| Glühung | 185 |
| Glutinunterschwefels | 1301 |
| Glyceryl | 844 |
| Glyceryloxyd | 844 |
| — buttersaures | 921 |
| — citrons. | 867 |
| — elaidins. | 971 u. 1000 |
| — margarinsaures | 943 |
| — myristins. | 940 |
| — ölsaures | 965 |
| — palmitinsaures | 941 |
| — saures, talgsaures | 947 |
| — schwefels. saur. | 845 |
| Glyceryloxydhydrat | 844 |
| Glyceryloxydkalk schwefels. | 845 |
| Glycinerde | 345 |
| Glycinerdesalze | 345 |
| Glycion | 1264 |
| Glycium | 345 |
| Glycyrhizin | 1264 |
| God oil | 1014 |

| | Seite. |
|---|---|
| Gold | 588 |
| Goldamoniür | 591 |
| Goldchlorid | 592 |
| — Chlornatrium | 594 |
| Goldchlorür | 593 |
| Goldcyanid | 633 |
| Goldglätte | 503 |
| Goldoxyd | 590 |
| — salzsaures | 592 |
| — Ammoniak | 591 |
| Goldoxydhydrat | 590 |
| Goldoxyd-Natron, salzsaures | 594 |
| Goldoxydsalze | 590 |
| Goldpurpur | 594 |
| Goldsäure | 590 |
| Goldsalz, Figuier's, Gozzy's | 590 |
| — philosophisches | 371 |
| Goldsaures Ammoniak | 591 |
| Goldsaure Salze | 591 |
| Goldscheidewasser | 244 |
| Goldschwefel | 468 |
| Goldsuboxyd | 589 |
| Gramme | 125 |
| Granatin | 1119 |
| Granuliren | 132 |
| Graphit | 313 |
| Graubraunsteinerz | 448 |
| Grün, Scheel'sches | 547 |
| Grüner Grünspan | 763 |
| Grünspan | 548 |
| — destillirter | 761 |
| Guacin | 1119 |
| Guajacin | 1113 |
| Guajacin | 1077 |
| Guajakharz | 1076 |
| Guajakseife | 1077 |
| Guano | 1384 |
| Guaranin | 1240 |
| Guiana-Oel | 1045 |
| Gummi | 1256 |
| — Aufbewahrung | 128 |
| — Copal | 1079 |
| — durch Schleimgährung erzeugt | 1259 |
| — elastisches | 1066 |
| — elasticum | 1066 |
| Gummiharze, Aufbew. | 128 |
| Gummi, in kaltem Wasser löslich | 1259 |
| — Guttae, gelbes Harz von | 1086 |
| Gummilackharz | 1077 |
| Gummi, schleimiges lösl. | 1258 |
| Gurgelwasser | 150 |

Seite.
Gusseisen 531
Gussstahl 531
Guttae 150
Guttulae alb. Wardii 559
Gypsum 424
Gypsum ustum 424
Haare 1346
— Zus. 1351
Hämatin 1095
Hämatosin 1392
Hämatoxylin 1095
Härte 10
Hahnemann's aufl. Quecksilber 557
Halbbromquecksilber 566
Halbleiter 105
Halhydrate 194
Halogen 231
Haloide 197
Haloidsalze 197
Hammeltalg 1023
Hammerschlag 514
Handvoll 126
Hanföl 1012
Harmala 1240
— phosphors. 1240
Harmalaroth 1240
Harmalin 1240
Harmonika, chemische 209
Harn 1382
Harnbenzoesäure 674
Harnoxyd 667
Harnphosphor 289
Harnröhrekerzen 142
Harnsäure 654
Harnsteine 1386
Harnstoff 619
— kleesaurer 621
— milchsaurer 815
Harnzucker 795
Hartharze 1070
Harze 1068
— Aufbewahrung 128
Harz, Destillationsproducte 1082
— elastisches 1066
Harz-Firnisse 1081
Harzgoldsuboxyd 1077
Harzsalben 151
Harzseifen 1071
Harz, weisses 1073
Hasenfett 1024
Hatchetin 1312
Hausenblase, Zus. 1362
Haustus 150
Hebel 19

Seite.
Hebel, doppelarmiger 19
— einarmiger 19
— gleicharmiger 19
— ungleicharmiger 19
Heber 30
— gewöhnlicher 136
— pharmaceut. 136
Hedwigiaöl 1057
Heilmittel, Begriff 1
Helm 174
Helenen 1063
Helenin 1063
Helenin 1251
Hepar antimonii 473
— sulphuris alkalinum 366
— sulphuris calcareum 422
— sulphuris salinum 366
— sulphuris volatile 283
Hepatische Luft 277
Hesperidin 1105
Hevéen 1168
Hippursäure 674
Hippursaure Salze 674
Hircinsäure 923
Hirschhorngeist 326
— bernsteinsäurehaltiger 959
Hirschhornsalz 325
Hirschhorn, weissgebranntes 425
Hirschtalg 1023
Höllenstein 582
Hoffmann's Tropfen 704
Hollunderblüthöl 1058
Hölzer, Einsammlung 127
Holzessigsäure 745
Holz, faules 1268
— Prod. d. trock. Destillat. 1274
Holzartiges Stärkmehl 1254
Holzfaser 1265
Holzgeist 818
Holzgeist 1274
Holzsäure 744
Holzschwefelsäure 1267
Honig 149
Honigstein 617
Honigsteinsäure 617
Hopfenbitter 1110
Hopfenöl 1062
Hordein 1253
Horngebilde, Zus. 1351
Hornsilber 585

Seite.
Hornsubstanz 1346
Hüttenrauch 303
Huile des petites 1013
graines 1041
Huile de poisson 101
Huile phosphorée 989
Humin 1270
Hydrogen 206
Hydrogenium 206
Hydroleinsäure 990
Hydromargarinsäure 990
Hydromargaritinsäure 990
Hydrostatik 20
Hydrosulphuretum ammoniae liqu. 281
— oxyduli Stibii 466
— oxyduli Stibii sulphuratum 468
Hydrothionigsaures Ammoniak 283
Hydrothionsäure 277
— flüssige 275
— gasförmige 275
— Scheidungsmittel 279
Hydrothionsaures Ammoniak 281
— — festes 281
— — flüssiges 281
Hygrometrie 215
Hyoscyamin 1203
Hyoscyaminsalze 1205
Hyoscyamium 1203
Hypericumroth 1091
Hyperoxyd 205
Hyperoxydirte Salzsäure 238
Hypochloris kalicus 358
— natricus 387
Hypophosphorige Säure 293
Hyposchweflige Säure 265
Hyssopin 1119
Hyssopöl 1054
Huminsäure 1270
Hummerschalen 1348
Humus 1270
Humusextract 1272
Humussäure 1270
Hundsfett 1024
Hydracetyl 774
Hydralogen 240
Hydrargyrum 549
— ammoniato-muriat. oxydat. praec. 564
— ammoniato-nitr. oxydulat. bas. 557

Seite.

Hydrargyrum bibromatum 566
— bichloratum 562
— borussicum 632
— bromatum 566
— chloratum 559
— cyanatum 632
— jodatum 567
— muriat. corros. 562
— muriat. mite 559
— muriat. praecipit. 564
— nitric. oxydat. 556
— nitric. oxydulat. 554
— oxydat. rubr. 552
— oxydulat. 551
— oxydulat. nigr. 557
— phosphor. 575
— stibiato-sulphur. 577
— sulphurat. nigr. 568
Hydras baryticus 404
— kalicus fusus 350
— kalicus siccus 350
— magnesicus 430
— natricus siccus 384
— Potassae fusus 350
Hydrat 194
Hydriodsäure 256
— wässrige 257
Hydriodinsäure 256
Hydrobenzamid 678
Hydrobenzoinamid 680
Hydrobromige Säure 251
Hydrobromsäure 250
— wässrige 251
Hydrochloras ammon. cum Oxydo hydrargyrico 564
— baryticus 407
— calcicus 418
Hydrochlorsäure 240
Hydrocyansäure 625

I.

Jalappenharz 1078
Jalappin 1079
Jamaicin 1237
Jamespowder 457
Japonsäure 864
Jasmincamphor 1058
Jasminöl 1058
Jatrophaöl 1013
Jatrophasäure 924
Javellisches Wasser 358
Idrialin 1312
Jervin 1230
Ilicin 1104
Imperatorin 1115

Seite.

Imponderabilien 85
Incandescentia 185
Incineratio 188
Incoercibilien 85
Indig, blauer, Oxydationsprodukte 1137
— Einwirkung von Chlor auf 1142
— Zersetzungsprodukte d. Salpeters. 1144
Indigblau 1150
— Zersetzungsprodukte d. Alkalien 1145
Indigbraun 1149
Indigo, blauer 1130
— desoxydirter 1130
— gemeiner 1148
— gemeiner, Bestandtheile 1149
— gemeiner, Darstellung 1148
Indig-Küpen 1150
Indigo, löslicher 1134
— soluble 1134
— weisser 1130
— Zusammensetz. 1131
Indigpflanzenleim 1149
Indigpurpur 1133
Indigroth 1149
— desoxydirtes 1150
Indigsäure 1144
Indig-Schwefelsäuren 1132
— Zusammensetz. 1135
Indigunterschwefelsäure 1133
Infusodecoctum 154
Infusum calidum 153
— frigidum 152
Injectio 151
Inulin 1251
Jod 252
Jodarsin 787
Jodarsen 310
Jodas baryticus 409
— calcicus 422
Jodbarium 409
Jodbenzoyl 672
Jodblei 507
Jodcalcium 421
— doppelt 421
Jodcyan 644
Jodeisen, einfach 525
Jodetum calcii 421
— ferrosum 524
— hydrargyric. 567
— hydrargyros. 567

Seite.

Jodetum kalicum 362
— kalii 362
Jodine 252
Jodinewasserstoffsäure 256
Jodkalium 362
— doppelt 365
Jodkalk 421
Jodlösung, äth. 700
Jodmetalle 258
— jodquecksilbersaure 568
Jodnatrium 389
Jodquecksilber, dopp. 567
— einfach 567
— Lösung, äth. 700
Jodquecksilbersäure 567
Jodsalicylsäure 689
Jodsäure 254
Jodsaures Chinin 1177
— Cinchonin 1183
— Eisenoxyd 525
— Eisenoxydul 525
— Strychnin 1227
Jodschwefel 286
Jodsilber 586
Jodstärkmehl 1250
Jodstickstoff 258
Jodtinctur 702
Jodwasserstoffäther 707
Jodwasserstoffsäure 256
Jodwasserstoffsaures Brucin 1230
— Chinin 1177
— Cinchonin 1183
— Strychnin 1227
Johanniskrautroth 1091
Iridium 599
Iridiumoxydul 600
Iridiumoxyd —
Iridiumsesquioxyd —
Iridiumsesquioxydul —
Iris germanica, blauer Farbstoff darin 1096
Isatyd 1138
Isäthionsäure 729
Isäthionsäurehydrat 731
Isatin 1137
Isatinsäure 1137
Isatinsäurehydrat 1137
Isomerie 82
Isomorphie 75
Isopöl 1054
Judenpech 1314
Julapium 150
Julep 150
Jungferntrichter 136

Seite.

Juniperilen 1038
Jupiter 495
Juwelierroth 518

## K.

Kaddigöl 1039
Kadeöl 1039
Kadmium 492
Kadmiumoxyd 493
— kohlensaures 495
— salpetersaures 494
— schwefelsaures 495
Kadmiumoxydsalze 494
Kälte 98
Kämpferid 1118
Käse 1344
Käseoxyd 1332
Käsesäure 1332
Kaffeegerbsäure 1032
Kaffeesäure 1032
Kali 349
— äpfelsaures 911
Kali-aethyloxyd, weinsaures 883
Kalialaun 381
Kali, ameisensaures 831
Kaliammoniumoxyd, weinsaures 882
Kali, antimon- u. antimonigsaures 471
— arsenigsaures 372
Kali-arsenige Säure, weinsaure 884
Kali, arsensaur. dopp. 373
— baldriansaures 932
— benzoesaures 669
— blausaures 629
— boraxsaures neutrales 379
— — saures 379
Kaliboraxsäure, weinsaure 884
Kali, bromsaures 362
— camphorsaures 925
— capronsaures 922
— cetylsaures 942
— chloracetylsaures 771
— chloranilsaures 1141
— chlorindoptens. 1143
— chlorisatins. 1139
— chrysammins. 1156
— chrysolepinsaur. 1157
— citronsaures 867
— cyansaures 621
— cyanursaures 625
— essigsaures 751
— fettsaures 970

Seite.

Kali, harnsaures 655
Kalihydrat, trocknes 350
Kali, hydriodsaures 362
— hydriodinsaures 362
— hydriodsaures jodinhaltiges 365
— hydrochlorins. 355
— hydrothionsaures saures 369
— hyperchlorsaures 360
— jodwasserstoffs. 362
— jodsaures 365
— karbolsaures 1293
— kieselsaures 379
— klees. einf. 612
— — zweif. 612
— — vierf. 613
— kohlens. aus Weinstein 375
— — aus Pottasche 374
— — anderthalb 378
— — basisch 374
— — doppelt 377
— — einfach 374
— — neutral. 377
— — reines 375
— — säuerliches 377
— krokons. 616
— krystallisirtes 349
— mangansaures 449
— margarinsaures 944
— meconsaures 847
Kalimetall 347
Kalimethyloxyd, weinsaures 883
Kali, milchsaures 816
— mildes 374
— myristinsaures 940
— myronsaures 1061
— ölsaures 966
— oxychlorinsaures 358
— oxychlorsaures 360
— oxydirt chlorsaur. 360
— oxyhalogenirtes 358
— phocensaures 923
— phosphorigsaures 372
— phosphorsaures 372
— picrinsalpeters. 1145
— pyrocitronens. 875
— roccelsaures 935
— rhodizonsaures 617
— salicyligsaures 688
— salpetersaures 354
— salpetrigsaures 353
Kalisalze 350
Kali, salzsaures überoxydirtes 358

Seite.

Kali, schwefelblausaures 646
— schwefelsaures 369
Kali, schwefelsaure Alaunerde-, bas. 382
Kali, schwefelsaures dopp. 371
— — saures 371
— schwefligsaures 369
— talgsaures 948
Kalitinctur 703
Kali, titansaur. saur. 440
— trockn. salzsaur. 355
— überchlorsaures 360
— unterbromigsaur. 362
— unterchlorigsaur. 358
— unterjodigsaures 365
— unterphosphorigs. 372
— unterschwefligs. 369
— wässriges flüssiges 350
— weinsaur. saures 880
— aceticum 751
— aluminoso-sulphuricum 381
— arsenicosum 372
— bi-carbonicum 377
— bioxalicum 612
— bisulphuricum 371
— borussicum 629
— carbonic. acidul. 377
— — perfecte satur. 377
— causticum fusum 350
— — siccum 350
— chloratum 358
— chloricum 358
— ferrohydrocyanicum 635
— ferrotartaricum 891
— hydratum siccum 350
— hydriodinicum 362
— hydriodicum 362
— hydrochloricum 355
— hydrocyanicum 629
— hypochlorosum 358
— muriaticum 355
— — hyperoxygenatum 358
— — oxyhalogenat. 358
— nitricum 354
— oxalicum 612
— oxychloricum 360
— oxychlorinicum 358
— quadroxalicum 613
— silicicum 379
— stibiato-tartaric. 898
— subcarbonicum 374

Seite.
Kali, sulphuratum 366
— sulphuricum 369
— — acidum 371
— tartaricum 881
Kalium 347
— bromatum 361
Kaliumbromür 361
Kalium chloratum 355
Kaliumchlorür 355
Kalium cyanatum 629
Kaliumeisencyanür 635
Kalium ferrocyanat. 635
Kaliumgoldchlorid 594
Kaliumhyperoxyd 353
Kalium jodatum 362
Kaliumjodür 362
Kaliumoxyd 349
Kaliumoxydul 349
Kaliumsuperjodid 365
Kaliumplatinchlorid 599
Kalium, Schweflungsstufen 366
Kaliumsuboxyd 349
Kaliumsulfhydrat 369
Kaliumsulfocyanid 646
Kalium sulphuratum 366
Kalk 415
— aconitsaurer 873
— äpfels. neutraler 913
— — saurer 912
— äthionsaurer 732
— ameisensaurer 831
— arsenigsaurer 426
— arsensaurer 426
— baldriansaurer 932
— benzoesaurer 669
— buttersaurer 921
— boraxsaurer 428
— bromsaurer 421
— chlorsaurer 421
— chinasaurer 918
— chrysammins. 1156
— citronsaurer 868
Kalkerde 415
Kalk, essigsaurer 751
— fetter 415
— gebrannter 415
— gelöschter 416
Kalkhydrat 416
Kalk, hydraulischer 415
— hydrochlorins. 418
— jodsaurer 422
Kalkkali, weinsaures 889
Kalk, karbolsaurer 1294
— kieselsaurer 428
— kleesaurer 613
— kohlensaurer 427

Seite.
Kalk, lebendiger 415
— magerer 415
— margarinsaurer 944
— meconsaurer 848
Kalkmilch 416
Kalk, milchsaurer 816
Kalknatron, weins. 890
Kalk, ölsaurer 967
— phocensaurer 923
— phosphorigs. 425
— phosphorsaurer 425
— — anderthalb 426
— — basischer 425
— — dopp. 426
— — einf. 426
— — neutral. 425
— — saurer 425
— pyrocitrons. 875
— roccelsaurer 935
— salicyligs. 688
Kalksalze 417
Kalk, salzsaurer 417
— — oxydirter 419
— salpetersaurer 417
— schwefelsaurer 424
Kalkseife 1010
Kalk, thionursaurer 662
— unterbromigs. 421
— unterchlorigs. 419
— unterjodigs. 421
— unterphosphorigs. 425
Kalkwasser 416
Kalk, weins. 889
Kamillenöl 1055
Kammfett 1024
Kapellenofen 144
Kapnomor 1288
Karatirung 595
Karbolsäure 1291
— Zersetzung durch Chlor u. Brom 1294
Karbolsaurer Baryt 1294
Karbolsaures Bleioxyd 1294
Karbolsaurer Kalk 1294
Karbolsaure Salze 1293
Karbolschwefelsäure 1294
Kartoffelbranntwein 1327
Katalyse 83
Kautschuk 1066
— Destillationsprodukte 1067
Kehrsalpeter 417
Kermes mineralis 466
— oxydfreier 465
Kernseife 1007
Keule 130

Seite.
Kesselstein 428
Kienöl 1038
Kienruss 1316
Kiesel 336
Kieselerde 336
Kieselerdekali 379
Kieselfeuchtigkeit 379
Kieselfluorkalium 380
Kieselfluorwasserstoffsäure 338
Kieselsäure 336
Kieselsäurehydrat 337
Kieselsäurekali, flusssaures 380
Kieselsaure Eisensalze 533
Kieselsaures Bleioxyd 511
Kinin 1173
Kirschlorbeeröl 1042
Kirschlorbeerwasser 682
Kitt 188
Klären 134
Klaprothium 492
Klaproth's Eisentinct. 756
Kleber 1331. 1323
Kleesäure 609
Kleesaur. Chinin 1180
— Cinchonin 1184
Kleesalz 612
Kleister 1246
Kleistische Flaschen 107
Klystier 151
Knallgas 209
Knallgold 591
Knallquecksilber, Proust's 557
Knallsäure 621
Knallsilber, Berthollet's 584
Knoblauchöl 1062
Knochen, Analysen 1363
Knochenasche 425
Knochenerde 425
Knochenleim 1358
Knochensäure 294
Knorpelleim 1358
Kobalt 535
Kobaltcyanidblei 642
Kobaltcyanidkalium 642
Kobaltcyanidsilber 642
Kobaltcyanidverbindungen 641
— Constit. 643
Kobaltcyanidwasserstoff 642
Kobaltcyanür 631
Kobaltoxyd 536

| | Seite. |
|---|---|
| Kobaltoxyd, essigs. | 757 |
| Kobaltoxydul | 535 |
| — weinsaures | 893 |
| Kobaltoxydulkali, weinsaures | 893 |
| Kochen | 94 |
| Kochsalzsäure | 240 |
| Kochsalz | 386 |
| König d. Metalle | 588 |
| Königsgelb | 311 |
| Königswasser | 244 |
| Körnerlack | 1077 |
| Körper, amorphe | 42 |
| — Begriff | 7 |
| — durchsichtige | 99 |
| — einfache | 37 |
| — feste | 8 |
| — feuerbeständige | 93 |
| — feuerfeste | 93 |
| — flüssige | 8 |
| — heteromorphe | 42 |
| — isomorphe | 42. 75 |
| — katalytische | 83 |
| — luftförmige | 8 |
| — undurchsichtige | 99 |
| Kohle | 312 |
| — thierische | 321 |
| Kohlenblei | 509 |
| Kohlenmangan | 452 |
| Kohlenoxyd | 609 |
| Kohlenoxydgas | 314 |
| Kohlenoxydkalium | 616 |
| Kohlensäure | 315 |
| — feste | 316 |
| — flüssige | 316 |
| Kohlensäureäther | 721 |
| Kohlensaures Bleioxyd | 509 |
| — Eisenoxydul | 532 |
| — Kadmiumoxyd | 495 |
| — Kupferoxyd | 548 |
| — Morphin | 1194 |
| — Quecksilberoxydul u. -oxyd | 576 |
| — Silberoxyd | 587 |
| — Strychnin | 1228 |
| — Wismuthoxyd | 482 |
| — Zinkoxyd | 491 |
| Kohlenstoff | 312 |
| — reiner | 313 |
| Kohlenstoffchlorid | 779 |
| Kohlenstickstoffsäure | 1144 |
| Kohlenwasserstoff, doppelt verdichteter | 987 |
| — einfacher | 319 |
| Kohlenwasserstoff fester | 319 |
| — gasförmiger | 319 |
| Kohlenwasserstoff, halb | 319 |
| Kohlenwasserstoff im Minimum | 320 |
| — tropfbarflüssiger | 319 |
| — vierfach verdichteter | 988 |
| Kohlenwasserstoffgas im Maximum | 319 |
| — oxydirtes | 314 |
| Kohlige Säure | 609 |
| Kohligsaures Gas | 314 |
| Kokkelkernbitter | 1108 |
| Kokkulin | 1108 |
| Kolben | 174 |
| Komensäure | 849 |
| Komensaure Salze | 849 |
| Korksäure | 955 |
| Korksubstanz | 1268 |
| Krapaöl | 1023 |
| Krapabutter | 1023 |
| Kräfte | 8 |
| Kräuter, Einsammlung | 127 |
| Kräuterkammer | 124 |
| Kraftmehl | 1244 |
| Kramersäure | 1032 |
| Krapp, ächter | 1092 |
| Krappbraun | 1093 |
| Krappgelb | 1093 |
| Krapplack | 1095 |
| Krapporange | 1093 |
| Krapppurpur | 1092 |
| Krapproth | 1092. 1093 |
| Krausemünzöl | 1052 |
| Kreide | 427 |
| Kreidesäure | 315 |
| Krebssteine | 427 |
| Kreosot | 1279 |
| Kreosotkali, schwefelsaures | 1285 |
| Kreosotwasser | 1282 |
| Kreuzbeerensaft | 1097 |
| Kriel's schlafmachend. Pulver | 568 |
| Krokonsäure | 616 |
| Krummholzöl | 1038 |
| Krystallelectricität | 109 |
| Krystallin | 1166 |
| Krystallisation | 40 |
| Krystallisation | 163 |
| Krystallisationswasser | 44 |
| Kügelchen | 138 |
| Kühlapparate | 173 |
| Kümmelöl | 1050 |
| Küpe, kalte | 1151 |
| — Waid-Indig- | 1150 |
| — warme | 1150 |
| Kürbiskernöl | 1013 |
| Kuhharn | 1384 |
| Kuhkoth | 1384 |
| Kugel-Copal | 1079 |
| Kupfer | 537 |
| — gebranntes | 543 |
| Kupferammoniak | 541 |
| Kupferoxydammoniak, salzsaures | 542 |
| Kupferasche | 539 |
| Kupferbisulfuret | 543 |
| Kupferblumen | 539 |
| Kupferchlorid | 542 |
| Kupferchlorid-Chlorammonium | 542 |
| Kupferchlorür | 541 |
| Kupferglas | 543 |
| Kupferglanz | 543 |
| Kupferhammerschlag | 539 |
| Kupferindig | 553 |
| Kupferlasur | 548 |
| Kupferjodür | 543 |
| Kupferoxyd | 539 |
| — aconitsaures | 874 |
| — äpfelsaures | 914 |
| — althionsaures | 732 |
| — arsensaures | 547 |
| — citrons. überbas. | 869 |
| — essigsaures und arsenigsaures | 764 |
| — — anderthalb bas. | 763 |
| — — dreifach bas. | 763 |
| — — neutral. | 761 |
| — — zweifach bas. | 752 |
| — buttersaures | 922 |
| — chinasaures | 919 |
| — chrysammins. | 1156 |
| — Eisenoxydul, schwefelsaures | 549 |
| Kupferoxydhydrat | 540 |
| Kupferoxydkali, schwefelsaures | 548 |
| — weinsaures | 894 |
| Kupferoxyd, knalls. | 623 |
| — kohlensaures | 548 |
| — ölsaures | 967 |
| — phosphorsaures | 547 |
| — picrinsalpeters. | 1145 |
| Kupferoxydsalze | 540 |
| Kupferoxyd, salzsaur. | 542 |
| — salpetersaures | 541 |
| — schwefelsaures | 544 |

Seite.

Kupferoxyd sulfobenzidunterschwefels. 677
— überbas. essigs. 763
— weinsaures 894
Kupferoxydul 538
Kupferoxydulhydrat 539
Kupferoxydulsalze 539
Kupferoxydul, schwefligsaures 544
Kupferrauch 489
Kupferrost 548
Kupfersalmiak 546
Kupfersalmiakblumen 543
Kupferseife 1010
Kupferspiritus 740. 745
Kupfersulfid 543
Kupfersulfocyanür 647
Kupfersulfür 543
Kupfersulfuret 543
Kupfertinctur, flücht. 541
Kupfervitriol 544
— eisenhaltiger 549
Kupferwasser 538
Kyanol 1296
— oxalsaures 1297
— salpetersaures 1297
— salzsaures 1297

L.

Laboratorium 123
Lac Sulphuris 262
— Terrae 435
Lack 1081
Lackfirniss 1081
Lack, florentiner 1152
Lackmus 1126
Lackroth 1152
Lactucarium 1110
Lactucasäure 1111
Lactucasäure 1032
Lactucin 1110
Ladanum 1078
Lamotte's Goldtropfen 704
Lampenofen 146
Lampenruss 1316
Lana philosophica 485
Lapathin 1105
Lapides cancror. ppt. 428
Lapis causticus 350
— de tribus 471
— divinus 541
— infernalis 582
Lattigbifter 1110
Latwergen 140
Laufer 130
Laugensalz, trockn. flüchtiges 325

Seite.

Laurin 1045
Lavendelöl 1053
Lebensluft 198
Lebensmerkur 460
Leberthran 1014
Lecanorin 1119. 1120
Lecksaft 150
Lederharz 1066
Leere, Toricellische 31
Legumin 1319
Lugumin, Zus. 1349
Leichtes Weinöl 729
Leidner Flaschen 107
Leim 1357
— chlorigsaurer 1360
— gerbsaurer 1360
Leimsubstanz 1357
Leimzucker 1361
Leimzuckersalpetersäure 1361
Leinöl 1012
Leinsamenschleim 1258
— Zus. 1262
Leiocome 1250
Leiter 105
— bipolare 105
— unipolare 105
Lepidium latifolium, Oel davon 1062
Letten 344
Leuchtstein, Bononischer 411
Leucin 1354
Leucinsalpetersäure 1354
Leukol 1296
Leuter 176
Libav's rauchender Geist 500
Lichen parietinus, gelber Farbstoff darin 1089
Licht 99
— Durchgang durch Medien 103
Lichtentwickl. durch chem. Thätigkeit 102
Lichtentw. d. organ. Thätigkeit 102
Lichtentwickl, durch Reiben 102
Lichtentw. d. Stoss 102
Lichtentw. d. Wärme 102
Lignin 1265
Lignon 1275
Lignon 838
Ligustrin 1119
Lilâcbitter 1104
Limatura 132

Seite.

Limettenöl 1046
Limonin 1235
Linctus 150
Lindenblüthöl 1058
Liniment, flüchtiges 229
Linimentum volatile 229
Lipinsäure 975
Liquor 151
— acetatis ammonici 750
— ammoniaci acetici 750
— — caustici 227
Liq. ammoniaci pyrooleosi 326
Liquor ammonii anisatus 229
— ammon. carbon. aquosus 328
— ammonii hydrothionici 281
— ammonii succinici 959
— ammonii vinos. 229
— Ammon. vin. 702
— anod. mart. 704
— anod. min. Hoffm. 704
— anodinus vegetab. 749
— antarthritic. 1038
— Chloreti Stibii 460
— Cornu Cervi succinatus 959
— Cupri ammon. mur. 543
— cupri mur. merc. 577
— eisenh. schmerzstillend. 704
— ferri mur. oxydati 522
— fumans Boyli 283
— hydratis Kalici 350
— hydratis natrici 384
— Kali autici 752
— Kali acet. 350
— Mindereri 750
— Mustelae fluviat. hepaticus 1014
— Natri caustici 384
— saponis stibiati 1017
— Silicii 379
— Stibii muriat. 460
— stypticus Lofi 522
— Succinatis ammon. 959
— terrae foliatae Tartari 752
Liriodendrin 1102
Lithargyrum 503
Lithion 402
Lithium 402
Lithion, benzoesaur. 669
Lithion-Kali, weinsaures 887

| | Seite. |
|---|---|
| Lithion-natron, weins. | 887 |
| Lithionsalze | 402 |
| Lithion, schwefels. | 403 |
| — weinsaur. | 887 |
| Lithofellinsäure | 1376 |
| Litus oris | 150 |
| Lixivia pura | 350 |
| Lixivium caust. | 350 |
| — saponarium | 384 |
| — sodae | 384 |
| Lizzari | 1092 |
| Löffelkrautöl | 1062 |
| Lösungen, geistige | 150 |
| Lösung totale | 147 |
| Löthlampe | 146 |
| Löthrohr | 146 |
| Looch | 140 |
| Loorbeeröl | 1021 |
| — ätherisches | 1045 |
| Lotio | 150 |
| Lotura | 150 |
| Luft, alkalische | 225 |
| — atmosphärische | 214 |
| — brennbare | 206 |
| — dephlogistisirte | 198 |
| — Druck der | 29 |
| — fixe | 315 |
| Luftgütemesser | 215 |
| Luft, inflammable | 206 |
| Luftkalk | 415 |
| Luft, künstliche | 315 |
| Luftmalz | 1326 |
| Luft-Mörtel | 428 |
| Luft nitröse | 228 |
| Luftpresse Rommersh. | 157 |
| Luftpumpe | 32 |
| Luftsäure | 315 |
| Luft, schwerbrennb. | 319 |
| — urinöse | 225 |
| — verdorbne | 213 |
| Luftzünder | 373 |
| Lumen philosophicum | 209 |
| Luna | 578 |
| Lupulin | 1062 |
| Lupulin | 1110 |
| Lupulit | 1110 |
| Lupus metallorum | 463 |
| Lustgas | 217 |
| Luteolin | 1088 |
| Lutter | 176 |
| Lycopus europaeus, Harz von | 1080 |
| Lymphe | 1387 |

## M.

| | |
|---|---|
| Maase | 126 |
| Maase englische | 126 |

| | Seite. |
|---|---|
| Maceratio | 152 |
| Magensaft | 1379 |
| Magisterium | 183 |
| — marcasitae | 481, 482 |
| — Opii | 1188 |
| — Plumbi | 509 |
| — Saturni | 507 |
| — Saturni Carollii | 507 |
| Magnesia | 429 |
| — ameisensaure | 832 |
| — Ammoniak phosph. | 434 |
| — pyrophosphors. | 405 |
| — alba | 435 |
| — kohlensaure | 435 |
| — benzoesaure | 669 |
| — boraxs. | 437 |
| — carbonica | 435 |
| — chlorsaure | 432 |
| — gebrannte | 429 |
| — kieselsaure | 437 |
| — leichte lockere | 435 |
| — phosphorigs. | 434 |
| — pyrocitronens. | 875 |
| — phosphors. | 434 |
| — salis amari | 435 |
| — salicyligsaure | 688 |
| — salpeters. | 431 |
| — Salze | 431 |
| — schwefels. | 432 |
| — schwere sandart. | 435 |
| — sulphurica | 432 |
| — unterchlorigs. | 432 |
| — unterphosphorigs. | |
| — usta | 429 |
| — vitriariorum | 448 |
| Magnesiahydrat | 430 |
| Magnesia-Kali | 437 |
| — Kalk, kohlens. | 437 |
| — Natriumchlorür | 437 |
| — Natron kohlens. | 437 |
| Magnesium | 429 |
| Magnesium | 446 |
| Magnium | 429 |
| Magniumoxyd | 429 |
| Magnet, arsenikalisch. | 471 |
| Magnetismus | 119 |
| Magnetnadel | 119 |
| — Abweichung | 119 |
| — Declination | 119 |
| — Inclination | 120 |
| — Neigung | 120 |
| Maiblumenaroma | 1058 |
| Majoranöl | 1052 |
| Malachit | 548 |
| Maleinsäure | 911 u. 915 |
| Malva sylvestris, bl. Farbstoff | 1096 |

| | Seite. |
|---|---|
| Mandelmilch | 148 |
| Mandelöl | 1020 |
| Mandelsäure | 673 |
| Mandelsaure Salze | 673 |
| Mandiocca | 1245 |
| Mannheimergold | 549 |
| Mangan | 446 |
| Manganchlorid | 451 |
| Manganchlorür | 451 |
| Manganesium oxyd. nativum | 448 |
| Manganesium | 446 |
| Manganglanz | 452 |
| Manganhyperoxyd | 448 |
| Manganhyperoxyd-hydrat | 449 |
| Manganit | 448 |
| Manganoxyd | 448 |
| Manganoxydhydrat | 448 |
| Manganoxydkali, weinsaures | 891 |
| Manganoxyd, schwarzes | 448 |
| Manganoxidul | 447 |
| — äpfelsaures | 911 |
| — benzoes. | 670 |
| — camphors. | 925 |
| — citrons. | 869 |
| — essigs. | 755 |
| — klees. | 614 |
| — kohlens. | 452 |
| — pyrocitronens. | 876 |
| — schwefels. | 452 |
| — unterschwefels. | 452 |
| — weins. | 891 |
| — Ammoniak. schw. | 452 |
| Manganoxydulhydrat | 447 |
| Manganoxydul-Kali schwefels. | 452 |
| — weinsaures | 891 |
| Manganoxydul Natron schwefels. | 452 |
| Manganoxydulsalze | 447 |
| Mangansäure | 449 |
| Mangansuperoxyd | 448 |
| Manganum | 446 |
| — hyperoxydatum | 448 |
| Manica Hippocratis | 132 |
| Manipulus | 126 |
| Manna metallor. | 559 |
| Mannit | 813 |
| Manometer | 33 |
| Margarinsäure | 942 u. 950 |
| Margaritinsäure | 979 |
| Margaron | 952 |
| Margarylsäure | 950 |
| Marienglas | 424 |

Seite.

Markasit 478
Marmor, weisser 427
Mars 512
Marumcamphor 1054
Massa ad fornacem 142
Masse 8
Massikot 503
Massoyöl 1065
Massoycamphor 1065
Masticin 1078
Mastix 1078
Mate 167
Materialkammer 123
Materia perlata 458
Materie Begriff 7
Materie, fette 1082
Materien primitive 85
Mauersalpeter 517
Maulbeerbaumsäure 1033
Mavacure 1231
Meccabalsam, Harz d. 1075
Mechloinsäure 1117
Mechlorsäure 1119
Mechoacanna, Harz v. 1077
Meconin 1116
Meconinsalpeters. 1117
Meconsäure 846
— und Metalloxyde 847
— Morphin 1195
Medizinische Seife 1016
Medullin 1268
Meerrettigöl 1062
Meersalz 386
Meersalzsäure 240
Meerschaum 437
Meerzwiebelbitter 1106
Mehl 1329
Meisterlauge 350
Mel 149
Melam 650
Melamin 651
— ameisensaures 651
— ameisensaures 830
— essigsaures 651
— oxals. 651
— phosphors. 651
— salpeters. 651
Melaminsalze 651
Melampyrin 1116
Melasinsäure 802
Melinum 492
Mellissenöl 1052
Mellon 648
Mellon 324
Mellonkalium 649
Mellonmetalle 649
Mellonwasserstoffs. 648

Seite.

Mellon, Zers. d. Kali 650
Menakan 439
Menispermin 1239
Menispermin 1108
Menispermsäure 1033
Mennige 505
Menschenharn 1384
Menschenkoth 1385
Mensuren 126
Mentha viridis, äther. Oel von 1052
Menthen 1052
Menyanthin 1100
Mercaptan 708
Mercurialis annua, bl. Farbstoff 1097
— perennis, blauer Farbst. 1097
Mercurius 549
Mercur. cinereus Blackii 576
Mercur. cosmetic. 564
— dulcis 559
— gummos. 551
— Moscati 551
— nitrosus 555
— nitrosus 556
— nitros. Sell. 557
— praecipit. alb. 564
— praecipit. ruber 552
— praep. per se 552
— praec. niger Saunderi 565
— solub. Hahnem. 557
— solub. Ph. Suec. 551
— sublim. corros. 573
— violaceus 573
Mesit 1276
— v. Reichenbach 1278
Mesiten 1277
Mesitilaldehyd 784
Mesitylchlorid 782
Mesitylen, Zersetzungsprod. durch Chlor 782
Mesityljodid 782
Mesityloxyd 782
Mesityloxyd-Platinchlorür 782
Mesitilschwefelsäure 783
Mesitilunterphosphorige Säure 784
Messing 549
Mesoxalsäure 658
Metaceton 802
Metaceton 782
Metagallussäure 859
Metaldehyd 739

Seite.

Metall, leichtflüssiges 512
Metallbäume 185
Metalle 38
Metalle 346
— d. erdig. Alkalien 347
— d. reinen Alkalien 346
— edle 347
— leichte 346
— schwere 347
— unedle 347
Metalloide 38
Metallpraecipitation 184
Metallsafran 475
Metamargarins. 990 u. ff.
Metanaphtalin 1084
Metapectinsäure 1261
Metaphosphorsäure 297
Metaphosphors. Silberoxyd 587
Methionsäure 732
Methol 1277
Methyl 817
— seine Zersetzungsproducte 826
— und Haloide 819
Methyloxyd und Salpetersäure 822
Methychlorür 819
Methylcyanür 820
Methyfluorür 820
Methyljodür 819
Methyloxyd 817
— ameisensaures 831
— Ammoniumoxyd, schwefels. 822
— Baryt, schwefels. 822
— — traubens. 909
— bleioxyd, schw. 822
— benzoësaurer 824
— chlorkohlensaur. 825
— citronensaures 867
— dopp. cyanurs. 824
— doppelt kohlenschwefelsaures 824
— elaidinsaures 971
— essigsaures 824
Methyloxydhydrat 818
— Verhalten zu Chlor 837
— Verhalten zu Chlor und Cyan. 838
— Verhalt. zu Jod u. Salpeters. 837
Methyloxyd-Kali, schwefelsaures 822
— traubensaures. 909
Methyloxyd, korks. 956
— ölsaures 965

Seite.
Methyloxyd. oxals. 823
— oxamid, oxalsaur. 823
— phosphorsaures 822
— salpetersaures 823
Methyloxydsalze 820
— Verhalten zu Chlor 837
Methyloxyd saures traubensaures 909
— schleimsaures 825
— schwefels. neutr. 820
— schwefels. saur. 821
— talgsaures 946
— weins., saur. 879
— Zersetzungspr. d. Haloide 836
Methylsulfür 820
— Schwefelwasserst. 820
Metoleinsäure 990 u. ff.
Middletonit 1312
Milch 1340
— Analyse 1342
Milchsäure 814
Milchsaure Salze 816
Milchzucker-Bleioxyd 806
— Oxydationsprod. 807
Milchzucker 805
Minderers Geist 750
Mineralalkali 384
— phosphorsaures 392
— mildes luftsaures 395
Mineralgeist 315
Mineralgrün 548
Mineralkermes 466
Mineralkrystall 354
Mineralpurpur 594
Mineral-Turpith 575
Minium 505
Mischungsgewichte 55
Mischungen kaltmach. 92
Mittelsalz, arsenikalisches Macquer's 373
Mittelsalze 197
Misspickel 530
Mitisgrün 764
Mixtur 150
Mixtura 150
Mudesige Säure 1274
Mörser 130
Mörtel hydraulischer 428
Mohnöl 1013
Mohr, mineral. 568
— vegetabilischer 323
Mohrenkopf 174
Molybdän 442
Molybdänchlorid 443
Molybdänchlorür 443
Molybdänoxyd 442

Seite.
Molybdänoxydhydrat 442
Molybdänoxydkali weinsaures 894
Molybdänoxyd, molybdänsaures 442
Molybdänoxydsalze 442
Molybdänoxyd, weins. 894
Molybdänoxydul 442
Molybdänoxydulhydr. 442
Molybdänoxydulkali weinsaures 894
Molybdänsäure 442
— weinsaure 894
— Kali weinsaures 894
Molybdänsuperchlorid 443
Moiré metallique 535
Mond der Metalle 578
Monohydrate de Sabadillin 1217
Morin 1088
— weisses 1088
Morphin 1188
— citronsaures 1194
— essigsaures 1194
— kohlensaures 1194
— meconsaures 1195
— phosphorsaures 1194
— salpetersaures 1194
Morphinsalze 1193
Morphin, salzsaurer 1194
— schwefelsaures 1194
— weinsaures 1195
Morphium 1188
Morsellen 138
Morsuli 138
Mortarium 130
Mosander's Salze 643
Moschus artificialis 963
Moosbitter, isländ. 1103
Moose Einsammlung 128
Moosstärkmehl 1252
Mostgas 315
Mucilago 148
Mucil. s. Cydonior 1258
— Lini 1258
Mucin 1323, 1331
Mudarin 1106
Mumificirend. Princ. 1279
Mundwasser 150
Murexan 666
Murexid 665
Murias Ammoniae 245
— ammonico-cupric. 542
— ammon. cum. Sesquichloreto ferri 523
— barytae 407
— ferricus 521

Seite.
Murias Hydrarg. mitis 559
— ferrosus 520
— hydrarg. corrosiv. 562
— Kali 355
— Lixiviae 355
Oxydi hydrarg. ammoniacal. 564
— oxydul. Stibii liquidus 460
— Potassae 355
Murine 247
Musivgold 501
Muskatblüthenöl 1048
Muskatbutter 1022
Muskatnussöl 1048
Mutterlauge 44
Mykomelinsäure 659
Myricin 1027
Myriospermin 695
Myristin 939, 940
Myristinsäure 939
Myronsäure 1061
Myrosyn 1060
Myroxilin 695
Myrrhe, Harz der 1080
Myrrhenöl 1056

## N.

Nachgährung 1324
Nägel, Zusam. 1351
Nahrungssaft 1382
Naphta 1315
Naphta acetica 748
— muriatica 706
— nitrica 717
— vitrioli 696
Naphtalidam 1308
— phosphors. 1308
— schwefels. 1308
Naphtalin 1299
— u. s. Verb., Constit. 1309
— Verh. zu fetten Körpern 1310
— Verh. zu Salpetersäure 1302
— Verh. zu Schwef. 1300
— Verh. zu wasserfr. Schwefelsäure 1301
— Zers. d. Chlor 1306
— unterschwefels. 1300
— unterschwefels. Baryt 1300
— unterschwefels. Salze 1300
Naphtein 1315
Naphtin, unterschwefelsaures 1301

Seite.

Naphtinunterschw. Salze 1301
Naphtoleinsäure 1310
Narcein 1197
Narcissen, gelb. Farbstoff darin 1089
Narcitin 1106
Nasse Bähung 150
Natrium 382
Natriumbromür 389
Natrium chloratum 386
Natriumeisencyanür 636
Natriumfluorür 390
Natriumhyperoxyd 383
Natriumjodür 389
Natriumoxyd 383
Natriumsuboxyd 383
Natriumsulfür 390
Natrium sulfuratum 390
— sulphurato stibiat-crystall. 476
Natron 383
— äpfelsaures 911
— Aethyloxyd, weins. 885
— ätzendes 384
Natronalaun 401
Natron, ameisensaures 831
— ammoniak phosph. 395
— arsensaures 395
— arsens. saures 395
— baldriansaures 932
— benzoësaures 669
— boraxs. neutrales 400
— boraxsaures, saur. 399
— bromsaures 389
— camphorsaures 925
— capronsaures 922
— cetylsaures 942
— chlorsaures 388
— chrysammins. 1156
— chrysolepinsaur. 1157
— citronsaures 867
— citrons. einbas. 868
— citrons. zweibas. 868
— essigsaures 752
— fettsaures 970
Natronflüssigkeit ätz. 384
Natron flusskiesels. 401
Natronglas 401
Natron, harnsaures 655
Natronhydrat, trockn. 338
Natron jodsaures 390
Natron-Kali, weinsaures 885
Natron-Kali, weins. mit Boraxsäure-Kali 886
Natron, kleesaures 613

Seite.

— kohlens. anderth. 398
— kohlens. basisch 395
— kohlens. doppelt. 398
— kohlens. einfach 395
— kohlens. neutrales 398
— kohlens. säuerl. 398
— meconsaures 847
Natronmetall 382
Natron, metaphosphor. 394
— milchsaures. 816
— ölsaures 967
— phocensaures 923
— phosphorsaures 393
— phosphors. saures 394
— phosphor, wasserleeres 394
— picrinsalpeters. 1145
— pyrocitrons. 875
— salicyligs. 688
— salpetersaures 385
Natronsalze 385
Natron, salzsaures 386
— saur. gallensaur. 1370
Natronschwefelleber 390
Natron, schwefligsaur. 391
— schwefelsaures 391
— schwefels. saures 392
— schwefels. wasserleeres 391
— talgsaures 949
— überjodsaures 390
— unterbromigs. 389
— unterchlorigsaur. 387
— unterjodigs. bas. 389
— unterschwefels. 391
— unterschwefligs. 391
— wasserleeres 397
— weinsaures 884
— zerfallenes 397
Natronium 382
Natrum, ammoniato-phosphoricum 395
— bi-carbonicum 398
— boracicum 399
— carbonicum 395
— carbonic. perfecte saturat 398
— carbonic. acidul. 398
— chloratum 387
— chloricum 388
— hydratum siccum 384
— hydochloricum 386
— hypochlorosum 387
— jodic. 390
— hyperjodicum 390
— muriaticum 386
— nitricum 385

Seite.

Natrum phosphoricum 393
— subcarbonicum 395
— sulphurato-hydrothionic. antimomat. 476
— sulphuricum 391
— sulphuric. dilaps. 391
— sulphuric. siccat. 391
Neapelgelb 512
Nelkenöl 1044
Nelkensäure 936
Neroliöl 1040
Nervensubstanz 1376
Neusilber 537
Neutralisiren 180
Neutralsalze 197
Nicotianin 1064
Nicotin 1166
Niccolum 536
Nickel 536
Nickeloxyd, essigs. 757
— Kali, weinsaures 893
— ölsaures 967
— weinsaures 893
Nichtleiter 105
Nichts, weisses 485
Niederschlag 183
Niederschlagung 45
Niederschlagung 183
— von selbst erfolg. 183
Niesswurzharz 1080
Nix antimonii 455
Nitras ammonic. cum Oxydo hydrargyric. 557
Nitras argenticus 582
— baryticus 406
— cupricus 541
— hydrargyricus 556
— hydrargyrosus 555
— Kalicus 354
— Lixiviae 354
— natricus 385
— plumbi 506
— Potassae 354
— sodae 385
Nitrite d'Anthracenase 1310
— d'Anthracenise 1310
— d'Anthracenose 1310
Nitrobenzit 677
Nitrogenium 213
Nitrobenzoyl 679
Nitrohelenin 1063
Nitrolin 1272
Nitromeconinsäure 1117
Nitronaphtalase, Verh. zu Schwefelwasserstoff 1308

Seite.
Nitronaphtalase 1303
Nitronaphtalese 1303
Nitronaphtaleise 1303
Nitronaphtalise 1303
Nitronaphtale 1303
Nitronaphtalesins. 1303
Nitronnaphtaleisins. 1304
Nitronaphtalese, Verh. zu Schwefelwasserstff. 1309
Nitronaphtalisins. 1304
Nitronaphalsäure 1304
Nitrophenissäure 1295
Nitrophenussäure 1295
Nitrosalicylsäure 689
Nitroschwefelsäure 281
Nitrostyrol 1039
Nitrosinapylharz 1060
Nitrum 354
— antimoniatum 353
— antimon. inspiss. 472
— Argenti 582
— crudum 354
— cubicum 385
— depuratum 354
— fixum 374
— rhomboidale 385
— tabulatum 354
— oxymuriaticum 387
Nussöl 1012

## O.

Obergährung 1324
Ochsenblut, zusam. 1394
Ochsenfleisch, Zus. 1394
Ochsengalle 1366
Ochsenfüsse 1021
Ochsenmarkfett 1023
Ochsentalg 1023
Oefen, pharmazeut. 144
Oelbildendes Gas 774
Oele, ätherische 177
— Aetherische 1033
— ausgepresste 135
— des ölbild. Gases 775
— fette 981, 1014 u. ff.
— gekochte 154
— der holländischen Chemiker 775
— infundirte 154
— nicht trockn. 1014 u. ff.
— Reinigung 1015
— schwefels. äth. 1059
— trocknende 981. 1010
Oelfirniss 1011. 1081
Oelgas 985
Oelsäure 963 u. 968
— Oxydationsprod. 973

Seite.
Oelsäure, Zers. d. Kali 978
Oelzucker 137
Oenanthsäure 933
Oenanthsäure 978
Ofenbruch, grauer 485
Ofenlack 142
Offa Helmontii 328
Officin 124
Olea cocta 153
— expressa 135
— infusa 154
Oleen 997
Olein 965
Oleophosphorsäure 1378
Oleum Absinthii 1055
— amygdalarum 1020
— Anethi 1049
— Anisi 1049
— Anisi stellati 1049
— an. sulphuratum 988
— Anthos 1053
— Antimonii 460
— Armoraciae 1062
— Asciae 1014
— baccar. juniperi 1038
— Badiani 1049
— bals. Copaivae 1041
— Basilici aether. 1054
— Bergamottae 1046
— Betulae albae 1057
— Cacao 1022
— Cajeputi 1047
— Calami 1049
— Chamomillae 1055
— cardamomi 1048
— Carvi 1050
— Caryophyllorum 1044
— Cascarillae 1055
— Cassiae cinnam. 1042
— de Cedrat 1040
— de Cedro 1040
— Chaberti 1038
— Cicinum 1013
— Cinnamomi ceyl. 1039
— Citri 1039
— Cochleariae 1062
— Cort. Aurantior. 1040
— Crotonis 1013
— Cucurbitae 1013
— Cumini 1051
— Cypressus 1057
— destill. amygd. amar. 1042
— Euphorbiae Lath. 1013
— Fici infernalis 1013
— flor. aurantior. 1040
— Flor. Sambuci 1058

Seite.
Oleum Foeniculi 1050
— Galangae 1048
— Geranii rosei 1047
— juniperi empyreumatic. 1039
— de Kerva 980
— laurinum aether. 1045
— — unguin. 1021
— Lauro-Cerasi 1042
— Lavendulae 1053
— ligni juniperi 1039
— ligni Rhodii 1047
— Limettae 1046
— Lini 1012
— lini sulphuratum 988
— Macis 1048
— majoranae 1052
— Martis 522
— Melissae 1052
— Menthae crispae 1052
— Menthae piperitae 1051
— Menth. Pulegium 1052
— millefolii 1055
— Mustelae fluviatilis hepatic. 1014
— Myricae Gale 1059
— Naphae 1040
— neroli 1040
— Neroli bigarra 1041
— Nucistae 1022
— Nucistae aether. 1048
— nuc. Juglandium 1012
— Origani cretici 1053
— Origani vulgaris 1053
— Ovorum 1021
— Palmae Christi 980
— fol. et nucl. Persicorum 1042
— Petroselini 1050
— Phellandrii aquat. 1050
— Philadelphi coron. 1058
— philosophorum 985
— phosphoratum 989
— Pini rubrum 1038
— Portugallo 1046
— radic. Filic. Maris 1021
— Ricini 980
— Rosarum 1047
— Rutae 1055
— Sabinae 1039
— Salviae 1054
— Sassafras 1045
— seminis Cinae 1056
— Serpentariae 1057
— Serpylli 1054
— Sinapis aether. 1059
— siticum 1328

Seite.
Oleum Spicae 1053
— Succini 963
— Tanaceti 1056
— templinum 1038
— terebinthinae 1036
— Tiliae 1056
— Thujae 1057
— Thymi 1054
— valerianae 1054
— vitrioli 268
— Vitrioli dulce 696
Olibanumöl 1056
Olivenöl 1116
Olivil 1118
Olivin 1118
Olivit 1118
Omichmyloxyd 1383
Oonin 1334
Operationen, chem. 143
— mechanische 129
— pharmazeutische 129
Operment 311
Opermentküpe 1151
Opian 1198
Opiate 140
Opiumextract 1111
Opiumharz 1153
Opium-Mark 1111
Opodeldoc 704
Orangenblüthenöl 1040
Orcein 1121
Orcin 1119. 1121
Orcin-Bleioxyd 1122
— Silberoxyd 1122
Organische Basen 1159
Orleangelb 1086
Orseille 1126
Osmium 600
Osmiumoxyde 600
Oxaläther 721
Oxalas kalicus 612
— Potassae 612
Oxalium 612
Oxalsäure 609
Oxalsaur. Anilin 116
— Brucin 1230
— Kyanol 1297
— Strychnin 1228
Oxalursäure 660
Oxalursaure Salze 1166
Oxamethan 723
Oxamethylan 823
Oxamid 615
Oxichlornaphtalen. 1308
Oxichlornaphtalose 1308
Oxichlorocarbonate
d'oxide de methylene 825

Seite.
Oxid 39
Oxid 205
Oxidatio 186
Oxidation 186
Oxidoid 205
Oxydul 205
Oxydulum et oxidum
Stibii 455
Oxydulum ferricum 514
— Hydrargyri salin. 557
Oxîdum aluminicum 340
— argenticum 580
— auricum 590
— baryticum 403
— bismuthicum 479
— Cadmii 493
— calcicum 415
— carbonicum 314
— cupricum 539
— cuprosum 538
— ferricum 518
— ferroso-ferricum 515
— ferrosum 514
— hydrargyricum 552
— hydrargyric. cum
Chloreto ammonico 564
— hydragyrosum 551
— magnesicum 429
— Magnesii 429
— Magnii 429
— plumbicum 503
— stannicum 498
— stannosum 497
— stibicum 457
— Zinci 484
Oxyacanthin 1237
Oxychloras Kalicus 360
Oxygen 198
Oxygenium 198
Oxyiodinsäure 254
Oxymel aeruginis 763
Oxysulphuretum stib. 465
Ozokerit 1313

P.

Palladium 599
Palladiumoxyd, weins. 901
Palmbutter 1022
Palmin 1002
Palminsäure 1003
Palmitin 941
Palmitinsäure 941
Palmöl 1022
Palmwachsharz 1078
Panacea mercurial. 559
Papp 1246
Pappelknospenharz 1080

Seite.
Pappelöl 1057
Parabansäure 659
Parachlornaphtalase 1306
Paracyan 324
Paracyan 648
Paracyansäure 648
Paraffin 1287
Paramenispermin 1234
Paramorphin 1196
Paranaphtalin 1310
Para-Zinnoxyd 499
Parillinsäure 1113
Pariglin 1113
Pariserblau 636
Pastae 166
Pastel vat 1150
Pasten 166
Pastilli 138
Pech 1073
— schwarzes 1074
— weisses 1074
Pectin 1260
— Zusam. 1262
Pectinsäure 1260
— Zusam. 1263
Pectinsaure Salze 1261
Pelosin 1236
Pendel 19
Perchlornaphtalese 1306
Pereirin 1236
Perlmaterie 458
Perseverantia 16
Persio 1126
Persulfid 262
Petersilienöl 1050
Petrolene 1315
Petroleum 1315
Perubalsam, Harz im 1075
Perubalsamöl 694
Peruvin 695
Peucedanin 1114
Peucyl 1037
Peucylen 1037
Pfannenstein 428
Pfeifenstrauchöl 1058
Pfeffermünzöl 1051
Pfefferöl 1041
Pferdeharn, Zus. 1384
Pferdekoth, Zus. 1384
Pferdeschmalz 1024
Pfirsich-Blätter und
Kern-Oel 1042
Pflanzen, Ernährungs-
process 1397
— Zersetz. durch
Fäulniss u. Verwes. 1268
Pflanzenalbumin 1318

Seite.
Pflanzenalbumin Zus. 1348
Pflanzenbasen 1159
Pflanzencasein 1319
— Zus. 1348
Pflanzeneiweiss 1318
Pflanzenfaser 1265
Pflanzenfibrin 1318
— Zus. 1349
Pflanzenlaugensalz, ätzendes 350
Pflanzenlaugens., luftvolles 374
Pflanzenleim 1323
— Zus. 1349
Pflanzensäfte 1322
Pflanzensäfte, ausgepresste 135
— schwefelhaltige 1317
— schwefel- u. stickstoffhaltige, zus. 1348
Pflaster 1004
— englisches 143
— gemengte 152
— Leim- 143
— weissgekochtes 1019
Pharmacie, Begriff 1
— chemischer Theil 191
— Geschichte 3
— Hülfswissenschaft. 7
— practische 123
Phenschwefelsäure 1291
Phenyl 1291
Phenylhydrat 1292
Phenylverbindungen 1291
Phyllirin 1115
Philosophenöl 985
Phogiston 202
Phloretin 1229
Phloretinsäure 1129
Phloridzein 1128
Phloridzin 691
Phloridzin 1129
Phocensäure 923
Phoenicin 1133
Phoenicinschwefels. 1135
Phosgen 614
Phosphatige Säure 294
Phosphas hydrarg. 575
— natricus 392
— sodae 372
Phosphor 289
Phosphorammoniak 301
Phosphorarsen 312
Phosphor, balduinischer 417
Phosphorbarium 412
Phosphorblei 508

Seite.
Phosphor, Brandt'sch. 289
Phosphorbromid 203
Phosphorbromür 302
Phosphorcalcium 425
Phosphor Canton's 423
Phosphorchlorid 301
Phosphorchlorür 301
Phosphoreisen 530
Phosphorfeurzeuge 292
Phosphorgold 593
— Homberg's 419
Phosphorhydrat 292
Phosphorige Säure 293
Phosphorjodid 302
Phosphorjodür 302
Phosphorkali 372
Phosphorkalium 372
Phosphor, Kunkel'scher 289
Phosphorlösung, äth. 699
Phosphormagnium 434
Phosphornatrium 392
Phosphoroxyd 293
Phosphorsäure 294
— Hydrate 296
— wässrige 296
Phosphors. Bleioxyd 508
— Coniin 1230
— Chelerythrin 1201
— Chelidonin 1200
— Cinchonin 1184
— Eisenoxyd 530
— Eisenoxydul 530
— Glaucopicrin 1202
— Harmala 1240
— Kupferoxyd 547
— Morphin 1194
— Naphtalidam 1308
— Quecksilber-oxydul und Oxyd 575
— Silberoxyd 586
— Strychnin 1227
Phosphorsilber 586
Phosphorstickstoff 300
Phosphorus 389
Phosphorwasserstoff, fester 299
Phosphorwasserstoffgas 299
— selbstentzündl. 300
— hydriodsaures 300
Phtalimid 1305
Phtalsäure 1305
Phtals. Ammoniak 1305
— Silberoxyd 1305
Phylloretin 1313
Phyteumacola 1260

Seite.
Phytochlorainon 1097
Picamar 1286
Pichurimcamphor 1045
Pichurimöl 1045
Picrinsalpetersäure 1144
Picrinsalpetersaures Ammoniumoxyd 1145
— Baryt 1145
— Bleioxyd 1145
— Kali 1145
— Kupferoxyd 1145
— Natron 1145
— Quecksilberoxydul 1145
— Strontian 1145
Picrinsalpetersaure Salze 1145
Picrinsäure 1144
Picrolichenin 1102
Picrotoxin 1108
Pigmentum indicum 1184
Pillen 140
Pillulae 140
Pimaron 1073
Pimarsäure 1073
Pimarsäure, amor. 1073
— hydrat 1073
Pimelinsäure 974
Pimpinellwurzelöl 1051
Pinhoenöl 1023
Pininsäure 1072
Pineytalg 1023
Pinselsaft 150
Piotinige Säure 996
Piotinsäure 996
Piperin 1238
Piper nigrum, Harz v. 1080
Pipette 136
Pistillum 130
Pitoyin 1187
Pittakall 1289
Pix alba 1074
Pix burgundica 1073
Pix navalis 1074
— nigra 1074
Plasma 1387
Platin 595
Platina 595
— del Pinto 595
Platinchlorid 598
Platinchlorür 598
Platinmohr 596
Platinoxyd 598
Platinoxydsalze 598
Platinoxydul 598
Platinsalmiak 599
Platinschwamm 595

Seite.

Platinschwarz 596
Platinsuboxyd 596
Plumbagin 1114
Plumbum 502
— aceticum 778
— chloratum 507
— hyperoxydatum 506
— hyperoxydulatum 506
— jodatum 507
— nitricum 506
— oxydatum citrin. 503
— phosphoric. 508
— sulfuratum 507
— sulphuricum 507
— ustum 507
Pluran 600
Plutonium 403
Pol negativer 115
— positiver 115
Pole, magnetische 119
Poleyöl 1052
Polin 600
Politur 1081
Polychroit 1089
Polychrom 1098
Polychromsäure 1154
Polygalin 1113
Polygalasäure 1113
Pomeranzenbitter 1105
— von Widnmann 1105
Pomeranzenblüthenöl 1040
Pomeranzenschalenöl 1040
Pommade phosphorée 989
Pompholyx 485
Populin 1102
Populus nigra, Harz v. 1080
Porcellan 344
— Reaurmur'sches 401
Porcellanerde 344
Potphyroxin 1112
Potschcamphor 1054
Potschöl 1054
Polassa pura liquida 350
Potassa pura 350
Pottasche 374
Pottasche, amerikan. 374
— calcinirte 374
— rohe 374
Potassium 347
Potenzen 83
Potio Riveri 317
Pounxa 399
Praecipitatio 183
— spontama 183
Praecipitation 45
Präcipitation 183
Präcipitatum 183

Seite.

Präpariren 131
Präparirstein 130
Presse, hydraulische, Brahma's 22
— Decocten- 134
— Platten- 134
— Real'sche 157
— Schalen- 134
— Schrauben- 134
Preussische Säure 625
Primelcamphor 1065
Primulin 1119
Princip, mumificirendes 1279
— fleischerhaltendes 1279
Principium amarum 1099
Probezinn 512
Propolis 1030
Proportionslehre 53
Protein 1352
Proteinschwefels. 1352
Protid 1354
Protoxyd 205
Prussin 643
Prussineisenkalium 643
Prussineisenkaliumcalcium 643
Prussineisenwasserstoff 643
Prussinwasserstoffsäure 643
Pseudoerythrin 1124
Pseudomorphin 1196
Pseudotoxin 1260
Psychrometer Aug.' 217
Puder 1245
Pugillus 126
Pulpa 167
Pulver 130
Pulver, englisches 460
Pulver, ganz feines 131
— gemengte 137
Pulver, gröbliches 131
Pulvis 130
— Algarothi 460
— anglicus 460
— antimonialis 457
— Carthusianorum 466
— compositus 137
— grossus 131
— hypnot. Krieli 568
— strumalis 323
— subtilissimus 131
Purgirpillen immerwährende 454
Purpurinschwefels. 1134
Purpursäure 666

Seite.

Purpurschwefelsäure 1133
— 1135
Pteleylchlorid 785
Pteleyljodid 785
Pyren 1290
Pyrenase, nitrite de 1290
Pyrethrin 1119
Pyrmesonstein 471
Pyrocitronensäure 874
Pyrocitronens. Salze 875
Pyrogallussäure 858
Pyrogalluss. Salze 858
Pyrolusit 448
Pyromarsäure 1073
Pyromeconsäure 850
Pyrometer 88
Pyrophor 373
Pyrophore 202
Pyrophosphorsäure 297
Pyrophosphors. Silberoxyd 587
Pyropin 1365
Pyrrhopin 1200
Pyrrol 1296
Pyroschleimsäure 808
Pyroschleims. Salze 809
Pyrothonid 1316
Pyroweinsäure, feste, 906
— flüssige 904
Pyroxylic Spirit 1274

Q.

Quadroxalas kalicus 613
Quassiacamphor 1065
Quassiin 1110
Quecksilber 549
— versüsstes 559
Quecksilberbromid 566
Quecksilberbromür 565
Quecksilberchlorid 562
— dreifach bas. 563
— oxyd. 563
Quecksilberchlorür 559
Quecksilberjodür 567
Quecksilbercyanid 632
Quecksilberjodid 567
Quecksilbermercaptid 709
Quecksilbermohr, durch Schmelzen 569
Quecksilberoxyd 552
Quecksilberoxydsalze 554
Quecksilberoxyd, aconits. 874
— ameisensaures 832
— blausaures 632
— baldriansaures 932
— essigsaures 765

Seite.
Quecksilberoxyd, salpetersaures. 556
— salzsaures 562
— schwefelsaures 574
— weinsaures 901
Quecksilberoxyd-Ammoniak, salpeters. 559
— salzsaures 564
Quecksilberoxydul 551
Quecksilberoxydulsalze 552
Quecksilberoxydul, ameisens. 832
— essigs. 764
— Black's graues 576
— boraxs. 576
— knalls. 622
— u.-Oxyd, kohlens. 576
— Picrinsalpeters. 1145
— u.-Oxyd, phosphorsaures 575
— salpeters. 554
— salzsaures 559
— weinsaures 901
Quecksilberoxydul-Ammoniak, basisch. salpetersaures 557
Quecksilberpräcipitat, rother 552
— weisser 564
Quecksilberseife 1020
Quecksilbersulfür 568
Quecksilbersulfid 568
— rothes 570
Quecksilbervitriol 574
Quellsäure 1273
Quellsatzsäure 1274
Quellsaure Salze 1273
Quendelöl 1054
Quercitrin 1088
Quercitrongelb 1088
Quercitronsäure 1088
Quinin 1173
Quinquesulphuretum Kalii 366
Quintessenz 153
Quittenkernschleim 1258
Quittenschleim 152
— Zus. 1262
Radical 40
— zusammengesetzt. 40
Radicale, zusammengesetzte 192
Radicale, zusammengesetzte 601
Räucherkerz. 142
Rahm 183

Seite.
Ranzigwerden 982
Rasura 130
Radulminhalt 8
Rauschgelb 311
Rautenöl 1055
Realgar 310
Receptirtisch 125
Receptur 189
Reduction 187
Reduction 205
Reflektion des Lichtes 100
Regulus Antimonii 452
— — jovialis 502
— — martialis 452
— — martial. 534
— — medicinalis 476
— Arsenici 302
Reibschale 130
Reibung 20
Remanens 131
Repulsion 8
Resina alba 1073
— Bals. Copaivae 1074
— Cautschuc 1066
— Cupri 541
— elastica 1066
— Guajaci 1076
— Jalappae 1078
— Pini 1073
Resinae 1068
Resineon 1073
Resinon 1073
Retinaphta 1082
Retinasphalt 1311
Retinit 1311
Retinol 1083
Retinsäure 1311
Retisteren 1084
Retinyl 1083
Retorte 174
Reverberirofen 144
Revivication 187
Rhabarbarin 1087
Rhabarberbitter 1087
Rhabarbergelb 1087
Rhabarbersäure 1087
Rhabarberstoff 1087
Rhamnusbitter 1107. 1191
Rhamnus cathartica, blr. Farbstoff 1097
Rhamnusgelb 1089
Raphanus sativus, blr. Farbstoff 1096
Rhaponticin 1087
Rhein 1087
Rheinfarrnbitter 1100
Rheinfarrnöl 1056

Seite.
Rhodium 599
Rhodiumoxyd u.-oxydul 599
Rhodizonsäure 616
Ricinsäuren 979
Ricinusöl 980
Rinden, Einsammlung 127
Roccellsäure 935
Röhrenapparat, Liebig's 182
Röhre, Welter'sche 177
Römisch. Kamillenöl 1055
— Kümmelöl 1051
Röstung 187
Roheisen 531
Rohstahl 531
Rohrzucker 791
— Verbindungen dess. mit Basen 793
— Zersetzungsprod. 799
Roob 167
Rosengeraniumöl 1047
Rosenholzöl 1047
Rosenöl 1047
Rosmarin 1054
Rosmarincamphor 1054
Rosmarinöl 1053
Rosolsäure 1298
Rossschwefel 260
Roth, englisches 518
Rotulae 138
Rubinsäure 864
Rubinschwefel 310
Rufinschwefelsäure 1134
Ruhe 16
Rumicin 1087
Russ 1316
Ruthenium 600
Rutilin 691

S.

Saamen, Einsammlung 128
Sabadillin 1215. 1217
Sabadillsäure 924
Sacharate 793
Sacharum Saturni 758
Sachulmin 800
Sachulminsäure 800
Sadebaumöl 1039
Sächsisches Blau 1151
Sättigungscapacität 193
Säuerlinge 317
Säule, Zambonische 118
Säuren, Begriff 152
Säure, arsenige 302
— chlorige 237
— hydrobromige 251

Seite.

Säure, hydrothionige flüssige 275
— — gasförmige 275
— hypophosphorige 293
— hyposchweflige 265
— Nomenklatur 205
— org. Theorie 604
— phosphatige 294
— phosphorige 293
— salpetrige 219
— salzige 240
— schweflige 265
— selenige 287
— tellurige 288
— unterchlorige 235
— — wässrige 236
— untersalpetrige 219
— unterschweflige 265
— unterjodige 254
— unterphosphorige 293
— Voghesische 908
Saflorgelb 1089
Saflorroth 1092
Safranöl 1046
Saftgrün 1097
Sagapenöl 1056
Sago 1245
Sal acetosellae 612
— Alkali volatile siccum 325
— amarum 432
— ammoniacum 245
— — aegypt. 245
— — depur. 245
— — fixum 417
— — secret. Glauberi 285
— anglicum 432
— armoniacum 245
— auri philosophic. 371
— catharticum 432
— culinare 386
— de duobus 369
— digestivum Sylvii 355
— essentiale tartari 876
— febrifugum Sylvii 355
— Gemmae 386
— marinum 386
— martis 528
— microcosmicum 395
— mirabile Glauberi 391
— — perlatum 392
— polychrestum Glaseri 369
— — Lemerianum 369
— — Parisiense 369
— tartari 374

Seite.

Sal urinae nativum 395
— vegetabile 881
Salia essentialia 168
Sal narcoticum vitrioli 332
— sedativum Hombergi 332
— volatile Salis Ammoniaci 325
— — cornu Cervi siccum 325
Salep 1259
Salbeiöl 1054
Salben 151
— gemengte 151
Salicin 690
Salicyl 685
Salicylchlorid 688
Salicylige Säure 686
Salicyligsaure Salze 687
Salicylimid 687
Salicylsäure 686
Salicylsäure 688
Salicylwasserstoff 685. 682
Salmiak 245
— braunschweiger 245
— fixer 417
— Glauber's geheim. 285
— sublimirter 245
Salmiakblumen, einfache 245
— eisenhaltige 523
Salmiakgeist, ätzend. 227
— weiniger 702
— wässriger 328
Salpeter 354
Salpeteräther 717
Salpeterätherweingeist 720
Salpeter, cubischer 385
Salpetergas 218
— dephlogisticirtes 217
Salpetergeist 220
— versüsster 720
— getäfelter 354
Salpeterluft 213
Salpeternaphta 717
Salpeter, prismatischer 354
— rhomboidaler 385
Salpetersäurehydrat 221
Salpetersäure, rauchende 223
— rothe 221
— salpetrige 219
— unvollkommne 219
Salpeters. Atropin 1212

Seite.

Salpeters Brucin 1230
— Chelidonin 1200
— Cinchonin 1184
— Coniin 1171
— Eisenoxyd 520
— Eisenoxyd-Ammoniak 523
— Eisenoxydul 520
— Kadmiumoxyd 494
— Kyanol 1297
— Morphin 1194
— Silberoxyd 582
— Silberoxyd-Ammoniak 584
— Strychnin 1227
— Quecksilberoxyd 556
— Quecksilberoxydul 554
— Zinkoxyd 487
— Zinnoxyd 499
— Zinnoxydul 499
Salpetersalzsäure 244
Salpeterstoff 213
Salpeterturpith 557
Salpetrige Säure 219
Salpetrigsaures Bleioxyd 506
Salseparin 1113
Salze 39
— äpfelsaure 911
— alaunerdesaure 342
— alkalische 39
— anthranilsaure 1147
— antimonsaure 458
— arsenigsaure 305
— arsensaure 308
— asparaginsaure 1159
— baldriansaure 931
— Begriff 192
— bernsteinsaure 959
— bromsaure 250
— buttersaure 921
— camphorsaure 925
— capronsaure 922
— chinasaure 918
— chlorsaure 239
— chromsaure 445
— chrysammins. 1155
— cocinsaure 939
Salz, Desrosne'sches 1198
— Ebsamer 432
Salze, elaidinsaure 971
Salz, englisches 432
Salze, fettsaure 969
— fumarsaure 917
— hydriodsaure 257
— hydrobromigs. 251

| | Seite. |
|---|---|
| Salze, hydrobroms. | 251 |
| — jodsaure | 255 |
| — karbolsaure | 1293 |
| — kieselsaure | 337 |
| — kohlensaure | 317 |
| — maleinsaure | 915 |
| — mangansaure | 449 |
| — margarinsaure | 944 |
| — molybdänsaure | 442 |
| — korksaure | 955 |
| — naphtinunterschwefelsaure | 1301 |
| — naphtalinunterschwefelsaure | 130 |
| — neutrale | 39 |
| — neutrale | 194 |
| — ölsaure | 964 |
| — oenanthsaure | 934 |
| — picrinsalpeters. | 1145 |
| — phocensaure | 923 |
| — phosphors. | 298 |
| — pyroweins. | 905. 907 |
| — quellsaure | 1273 |
| — pyrophosphors. | 298 |
| Salze, salpetersaure | 225 |
| — saure | 39 |
| — saure | 194 |
| — scheelsaure | 441 |
| — schwefelsaure | 274 |
| — schwefligsaure | 267 |
| Salz, Seidschützer | 432 |
| — Seidlitzer | 432 |
| Salze, talgsaure | 945 |
| — tantalsaure | 441 |
| — tartralsaure | 903 |
| — tartrelsaure | 904 |
| — traubensaure | 908 |
| — übermangansaure | 451 |
| — unterschwefligs. | 265 |
| — unterbromigsaure | 249 |
| — unterchlorigsaure | 237 |
| — unterphosphors. | 299 |
| — unterschwefels. | 268 |
| — vanadinsaure | 444 |
| — vanadinigsaure | 443 |
| Salz der Weisheit | 564 |
| Salze, Zirconerd- | 339 |
| Salzäther, leichter | 706 |
| — schwerer | 771 |
| Salzlösungen | 148 |
| Salznaphta, leichte | 706 |
| Salzsäure | 240 |
| — dephlogistisirte | 231 |
| — gemeine | 241 |
| — hyperoxydirte | 238 |
| Salzsäure-Hyperoxydul | 231 |

| | Seite. |
|---|---|
| Salzsäure, oxydirte | 231 |
| — — wässrige | 234 |
| — oxygenirte | 231 |
| — rauchende | 241 |
| — vollkommene | 231 |
| — wässrige | 241 |
| Salzsaures Atropin | 1212 |
| — Brucin | 1229 |
| — Chelidonin | 1200 |
| — Chinin, bas. | 1177 |
| — — neutr. | 1177 |
| — Chlorbromnaphtalase | 1307 |
| — Chlornaphtalase | 1306 |
| — Chlornaphtalese | 1306 |
| — Cinchonin | 1183 |
| — Coniin | 1171 |
| — Glaucin | 1201 |
| — Glaucopicrin | 1202 |
| — Kupferoxyd-Ammoniak | 542 |
| — Kyanol | 1297 |
| — Morphin | 1194 |
| — Quecksilberoxyd | 562 |
| — Quecksilberoxydul | 559 |
| — Quecksilberoxyd-Ammoniak | 564 |
| — Strychnin | 1226 |
| Sapo | 167 |
| — aceti | 744 |
| — medicatus | 1016 |
| — guajacinus | 1077 |
| — stibiatus vel antimoniatus | 1017 |
| Saponin | 1112 |
| Saponinsäure | 1112 |
| Sarcocollin | 1265 |
| Sassafrasöl | 1045 |
| Sassolin | 332 |
| Satzmehl | 1244 |
| Saturnus | 502 |
| Sauerkleesalz | 612 |
| Sauerkleesäure | 609 |
| Sauerstoff | 198 |
| Sauerstoffbasen | 58 |
| Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff | 331 |
| Sauerstoffmesser | 215 |
| Sauerstoffsäuren | 58 |
| Sauerstoffsalze | 193 |
| Sauerstoff, tropfbarfl. | 211 |
| Sauerstoffverbindungen, Nomenklatur der s. | 205 |
| Saunder's schwarzes Quecksilberoxydul | 565 |

| | Seite. |
|---|---|
| Sambucus nigra, blauer Farbstoff. | 1096 |
| Sandarac | 1078 |
| Sandarach | 310 |
| Sandbäder | 146 |
| Sandelroth | 1091 |
| Sanquinarin | 1233 |
| Santalin | 1091 |
| Santonin | 1100 |
| Scammonium, Harz von | 1079 |
| Schafgarbenöl | 1055 |
| Schall | 34 |
| Schatten | 99 |
| Scheel | 441 |
| Scheeloxyd | 441 |
| Scheelsäure | 441 |
| Scheel'sches Grün | 547 |
| Scheererit | 1312 |
| Scheidekolben | 174 |
| Scheidetrichter | 136 |
| Scheidewasser | 223 |
| Scheidung durch die Quart | 588 |
| Schellack | 1077 |
| Scherbenkobalt | 302 |
| Schieferweiss | 510 |
| Schierlingsstoff | 1168 |
| Schiffspech | 1074 |
| Schiffstheer, trockn. | 1082 |
| Schillerstoff | 1098 |
| Schlämmen | 132 |
| Schlagweite der Elecricität | 106 |
| Schlangenwurzelöl, virginisches | 1057 |
| Schleim | 148 |
| — Zus. | 1258 |
| — Thier- | 1345 |
| Schleimige Gährung | 813 |
| Schleimiges Gummi | 1258 |
| Schleimsäure | 807 |
| — modificirte | 808 |
| Schleimsaure Salze | 807 |
| Schmelz | 499 |
| Schmelzen | 92 |
| — | 186 |
| Schmelzpunct | 15 |
| — | 92 |
| Schmelztiegel | 186 |
| Schmiedeisen | 513 |
| Schmierseife | 1005 |
| Schminkläppchen, blaue | 1097 |
| Schnellloth | 512 |
| Schobelt'scher Liquor | 530 |
| Schöllsäure | 1031 |

Seite.

Schriftmetall 512
Schwaden, feuriger 319
Schwämme, Einsammlung 128
Schwamm, präparirter 143
Schwammsäure 1032
Schwammzucker 809
Schwefel 260
Schwefeläther 696
Schwefeläther-Weingeist 704
Schwefelalkohol 329
Schwefelalumium 343
Schwefelammonium, einfach. 281
— im Maximum 283
— Scheidungsmittel 284
Schwefelantimon, anderthalbfach. 468
— calcium 477
— doppelt. 468
— einfach. 463
— fünffach. 468
— gewöhnliches 463
Schwefelantimon-Natrium krystall. 476
Schwefelantimon-Niederschlag, doppelt. 468
Schwefelantimon-Quecksilber 577
Schwefelantimon, dritte halbfach. 468
Schwefelarsen, einf. 312
— fünffach. 312
— gelber 311
— rother 310
Schwefelarsensalze 312
Schwefelbalsam 988
Schwefelbarium 409
— schwefelwasserstoffsaures 411
Schwefelbaryt 410
Schwefelbenzoyl 672
Schwefelblausäure 645
Schwefelblei 507
Schwefelblumen 261
— gewaschene 261
Schwefelboron 335
Schwefelcalcium 422
— schwefelwasserstoffsaures 423
— wässriges 423
Schwefelchrom 445
Schwefelcyan 645
Schwefelcyan-Ammonium 646

Seite.

Schwefelcyanblei 647
Schwefelcyankalium 646
Schwefelcyankupfer 647
Schwefelcyanmetalle 646
Schwefelcyansilber 647
Schwefelcyanwasserstoffsäure 645
Schwefelcyanwasserstoffs. Strychnin 1227
Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelwasserstoff 651
Schwefeleisen, achtel 525
— anderthalb 527
— doppelt 527
— einfach 525
Schwefelgeist, flüchtiger 265
— — Beguin's 283
Schwefel, gereinigter 261
Schwefelgold 593
Schwefelkadmium 494
Schwefelkali 366
Schwefelkalium 366
Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff 369
Schwefelkalk 422
Schwefelkohlenstoff 329
Schwefelkupfer, einf. 543
— dopp. 543
Schwefelleber 367
— alkalinische 366
— flüchtige 283
— kalkerdige 422
Schwefelleberluft 277
Schwefelmagnium 432
— wässriges 432
Schwefelmangan 452
Schwefelmilch 262
Schwefelmolybdän 443
Schwefelmolybdänsalze 443
Schwefelnatrium 390
Schwefelnatron 390
Schwefelniederschlag 262
Schwefeloxyd 265
Schwefelquecksilber, amorph. 568
— schwarzes 568
— einf. 568
— dopp. 570
— rothes 570
Schwefelrubin, Beguin's 1036
Schwefelsäure 268
— englische 269

Seite.

Schwefelsäurehydrate 271
Schwefelsäure, Nordhäuser 269
— rauchende 269
— untersalpetrigs. 280
— verdünnte 273
— wasserfreie 269
Schwefels. Atropin 1213
— Aricin 1187
— Bleioxyd 507
— Brucin 1230
— Chelerythrin 1201
— Chelidonin 1200
— Chinin, bas. 1178
— Cinchonin 1184
— Daturin 1207
— Eisenoxyd 529
— Eisenoxydul 528
— Glaucin 1202
— Glaucopicrin 1202
— Kadmiumoxyd 495
— Kreosotkali 1285
— Kupferoxyd 544
— Kupferoxyd-Ammoniak, bas. 546
— Kupferoxyd-Eisenoxydul 549
— Kupferoxydkali 548
— Morphin 1194
— Naphtalidam 1308
— Quecksilberoxyd 574
— Silberoxyd 586
— Strychnin 1227
— Wismuthoxyd 482
— Zinkoxyd 488
— — bas. 491
— Zinnoxydul 501
Schwefelsalz, Stahl's 369
Schwefelsalze 196
— 262
Schwefelscheel 442
Schwefelsilber 586
Schwefelsilicium 339
Schwefelspiessglanz 463
Schwefelstickstoff 281
Schwefel, sublimirter 261
Schwefeltantal 441
Schwefeltitan 440
Schwefeluran 446
Schwefelvanadin 444
Schwefelwasserstoff 277
Schwefelwasserstoffäther 707
Schwefelwasserstoff-Ammoniak 281
— 282
Schwefelwasserstoffs. 277

Seite.
Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium 282
Schwefelwismuth 482
Schwefelyttrium 438
Schwefelzink 488
Schwefelzinn 501
— dopp. 501
Schweflige Säure 265
— — wässrige 267
Schwefligsaures Kupferoxydul 544
Schweineschmalz 1024
Schweinfurtergrün 764
Schwere 9
Schwererde 403
— kohlensaure 412
— salzsaure 407
Schwerpunct 19
Schwerspath 411
Schüttgelb 1088
Schusterpech 1073
Sclerotica, Zus. 1362
Spangrün 762
Scillitin 1106
Scordiumbitter 1104
Scutellarin 1119
Sealoil 1014
Secundenpendel 19
Sedativsalz 332
Sedlitz-Powder 399
Seeeiche, verkohlte 323
Seehundsthran 1014
Seekalbthran 1014
Seide 1348
Seidelbastbitter 1104
Seidelbastharz 1081
Seidenwurmsäure 1033
Seife 1004 ff. 1016
Seifen, feste harte 1005. 1007
Seifenkraut-Satzmehl 1253
Seifenleim 1005. 1017
Seifensiederlauge 384
Seifenspiritus 704
Seihetuch 132
Selen 286
Selenium 286
Selenoxyd 287
Selenige Säure 287
Selensäure 287
Selenit 424
Selterswasser 399
Senega, Harz von 1080
Senegin 1113
Senfölammoniak 1060
— 1171

Seite.
Senföl, flüchtiges 1059
Sennesblätterbitter 1107
Sepium, Harz von 1079
Serratula tinctoria, gelber Farbstoff, 1089
Serolin 1394
Serum 1318
— 1387
Serpentarin 1119
Serpentin 437
Sesquisulphuretum Stibii 463
Sevenbaumöl 1039
Sevum 1023
— bovinum 1023
— cervinum 1023
— hircinum 1023
— ovillum 1023
Sicherheitslampe, Davy's 201
Sicherheitsröhre, Welter'sche 181
Sieb 131
Sieden 94
Siedepunct 94
Silber 578
Silberglätte 503
Silberglättpflaster 1017
Silberhyperoxyd 581
Silberoxyd 580
— aconits. 874
— alloxansaures 658
Silberoxyd-Ammoniak, salpeters. 584
Silberoxyd, arsenig- u. arsensaures 587
— äpfelsaures 915
— ameisens. 833
Silberoxyd-Antimonoxyd, weins. 901
Silberoxyd, baldriansaures 932
— benzoesaures 670
— camphors. 926
— chinasaures 919
— chloracetylsaures 771
— chromsaures 587
— chrysammins. 1156
— chrysolepins. 1157
— cocins. 939
— cyans. 621
— cyanurs 625
— elaidins. 971
— essigs. 766
— fettsaures 970
— knalls. 623
— kohlens. 587

Seite.
Silberoxyd mecons. 848
— myristins. 940
— oxalurs. 660
— palmins. 1003
— phosphors. 586
— phtals. 1305
— pyroweins. 906
— salicyligs. 688
— salpeters. 592
Silberoxydsalze 581
Silberoxyd, schwefels. 586
— traubens. 909
— weins. 901
Silbersalpeter 582
Silicia 336
Silicium 335
— kalium 379
Similor 549
Sinammin 1171
Sinapin 1062
Sinapolin 1171
— 1060
Smilacin 1113
Soda 395
— alicantische 396
— cruda 395
— rohe 395
— hispanica 396
— alicantina 396
— pura 384
Sodawasser 399
Soda-Water 317
Sodium 382
Sol 588
Solanin 1213
Solaninsäure 1033
Solanium 1213
Solut. Jodeti Hydr. in Aethere 700
Sonne der Metalle 588
Spaniolitmin 1127
Spannung der Dämpfe 94
— der Electricität 107
Sparadrap 142
Spartiin 1119
Spathum fluor. 422
— ponderosum 411
Spathsäure 259
Species 137
— ad cataplasmata 137
— ad fomentum 137
— zu Bähungen 137
— zu Umschlägen 137
Specifisches Gewicht der Dämpfe 95
Speckstein 437
Speichel 1380

Seite.
Speichelstoff 1381
Speisebrei 1379
Sperma Ceti 1025
Spiauter 483
Spicköl 1053
Spiegel 100
Spiegelmetall 549
Spiessglanz 452
Spiessglanzasche 457
Spiessglanzblumen 455
Spiessglanzbutter 460
Spiessglanzglas 455
Spiessglanzkalk, Hoffmann's 477
Spiessglanzkönig 452
— medicinischer 476
Spiessglanzleber 473
— antimonoxydfreie 473
— antimonoxydhaltige 473
— antimonige Säure haltende 473
— kalkerdige 477
— natronhaltige 476
Spiessglanzmohr 577
Spiessglanzöl 460
Spiessglanzoxyd, salpeters. bas. 459
— verglastes 455
— schwefelhaltiges hydrothionsaures 468
Spiessglanzoxydul 455
— schwefels. bas. 470
Spiessglanzoxydulflüssigkeit, salzsaure 460
Spiessglanzsafran 475
Spiessglanzsalpeter 353
— eingedickter 472
Spiessglanzschwefel 468
— rother 466
Spiessglanz, schweisstreibendes gewaschenes 471
Spiessglanzseife 1016
Spiessglanztinctur, scharfe oder tartarisirte 703
Spiessglas 452
Spiegelin 1119
Spiraea ulmaria, ätherisches Oel 690
Spiraeain 1090
Spiritus abstractus 179
— acetic. aethereus 749
— aromaticus 179
— Cornu Cervi 326
— — Cervi succinat. 959

Seite.
Spirit. fumans Libavii 500
— Mindereri 750
— muriatico aethereus 771
— nitri acidus 220
— nitri dulcis 720
— nitrico-aeth. 720
— Salis ammoniac. aquos. 328
— — Ammoniaci causticus 227
— — — vin. 702
— — communis 241
— — fumans Glauberi 241
— saponis 704
— sulph. aeth. mart. 704
— sulphurico-aeth. 704
— sulphuris per campanum 265
— — volat. Beguini 283
— terebinthinae 1036
— vini aeth. 704
— — — mart. 704
— Vitrioli 273
Spiroylsäure 689
Spiroylwasserstoffsäure 686
Spitzbeutel 132
Spongia cerata 142
— praeparata 143
Spongiae combustae 322
Sprengeisen 174
Springkörneröl 1013
Sprödigkeit 10
Stabeisen 513
Stäbchen 139
Stärke 1245
Stärkezucker 795
Stärkmehl 1244
— Zusam. 1253
Stärkmehlart. Faser 1254
Stärkmehl, holzartig. 1254
— Verh. zu heissem Wasser 1246
— Verh. zu Säuren 1247
Stahl 531
Stahl's alkal. Eisentinctur 534
Stahlkugeln 891
Stahlwasser 533
Stahlweinstein 891
Stangenschwefel 260
Stanniol 496
Stannum 495
— indicum 483
— oxydatum 498

Seite.
Stannum sulfuratum 501
Staphisain 1221
Status nascens 46
Steingut 344
Stearin 947
Stearopten 1034
Stechpalmenbitter 1104
Steinkohlen, Prod. d. trockn. Destillation 1291
Steinkohlentheeröl, Z. d. Salpetersäure 1295
Steinöl 1315
Steinsalz 386
Steinzeug 344
Stempel 130
Sternanisöl 1049
Stibium 452
Stibium oxydatum 457
— oxidatum album abutum 471
— oxydulatum 455
— sesquichloratum 460
— sulphuratum nigr. 463
Stickgas oxidirtes 217
— oxidulirtes 217
Stickoxyd 218
Stickoxydul 217
Stickstoff 313
Stinkasantöl 1062
Stockfischthran 1014
Stocklack 1077
Stöckchen 139
Stoffe, ätherische 85
Stoff säurezeugender 198
Stopfwachs 1030
Storax, Harz im 1075
Storaxöl 1039
Strahlenbrechung dop. 101
Stramonin 1207
Streupulver 140
Strontian 413
Strontianerde 413
Strontianhydrat 413
Strontian, ameisens. 831
— camphorsaurer 925
— capronsaurer 922
— essigsaurer 754
— jodsaurer 414
— Kali, weinsaurer 888
— kohlensaurer 414
— margarinsaurer 944
— natron weinsaures 888
— ölsaurer 967
— phocensaurer 923
— picrinsalpeters. 1145
— pyrocitronens. 875
— salpetersaurer 414

Seite.
Strontian, schwefels. 414
Strontianseife 1010
Strontian, weinsaur. 888
Strontium 413
Strychnin 1223
Strychninsalze 1226
Strychnin jodsaur. 1227
— cyanwasserstoffs. 1227
— eichengerbsaur. 1228
— essigsaures 1228
— jodwasserstoffs. 1227
— kohlensaures 1228
— oxalsaures 1228
— phosphorsaures 1227
— schwefelcyanwasserstoffsaueres 1227
— salpetersaures 1227
— salzsaures 1226
— schwefels. 1227
— weinsaur. 1228
Strychnium 1223
Stückgut 549
Styracin 1076
Styracon 1076
Styrol 1039
Styrol 1076
Styroloxyd 1039
Subacetas cupricus 762
Subcarbonas natricus 395
— Sodae 395
— Potassae 374
Suberin 1268
Sublimat, ätzender 562
Sublimate 180
Sublimatio 180
Sublimation 180
Subnitras bismuthicus 481
Sub-nitras Stibicus 459
Suboxyd 205
Subphosphas calcicus 425
Substanzen, eingem. 139
— überzuckerte 139
Sub-sulphas Stibicus 470
Succi expressi 135
— inspissati 167
Succinamid 958
Succinas Ammoniae liquidus 959
Succinon 960
Succinum 961
Succisteren 1312
Süsserde 345
Süsserdesalze 345
Süssholzzucker 1264
Süssstoff v. Abrus praecator. 1265
— des Engelsüss 1265

Seite.
Sulfhydrate de sulfure de methylène 820
Sulfid 39
Sulfid 262
Sulfobenzid 677
Sulfisatin 1140
Sulfisatyd 1140
Sulfobenzid-unterschwefelsäure 677
Sulfocarbonate d'oxyde de methylene 824
Sulfochlorisatyd 1140
Sulfodraconsäure 1056
Sulfocyanide 646
Sulfocyanüre 646
Sulfonaphtalid 1302
Sulfonaphtalin 1302
Sulfosinapin 1062
Sulfür 262
Sulfurete 262
Sulpharsin 787
Sulphas aluminae 343
— Alum. et Potassae 381
— aluminico-Kalicus 381
— aluminicus 343
— argentic. 586
— barytae 411
— baryticus 411
— cadmicus 495
— Calcariae 424
— calcicus 424
— biammonico-cupricum 546
— Cupri 544
— ferrico-kalicus 534
— ferricus 529
— ferrosus 528
— hydrargyric. 574
— Kalicus 369
— Lixiviae 369
— magnesiae 432
— magnesicus 432
— natricus 391
— Potassae 369
— Sodae 391
— zincicus 489
Sulfidum arsenicum 312
Sulphidum arseniosum 311
Sulfidum carbonicum 329
Sulphidum hypoarseniosum 310
— hypostibiosum 463
— stibicum 468
— stibiosum 468
Sulphostibias calcic. 477
Sulpho-Stibias natricus c. aq. 476

Seite.
Sulphur 260
— aurat. Antim. 3ia ppt. 468
— auratum liquidum 1017
— caballinum 260
— citrinum 260
— depuratam 261
— stibiat. aurantiac. 468
— stibiat. rubeum 466
— sublimatum 261
Sulphuretum barii 410
Sulfuretum Calcii 422
Sulphuretum carbonei 239
— Cupri 543
— ferrosum 525
— hydragyric. 568
— Stanni 501
— stibicum 463
— Stibii c. Calcio 477
— Stib. et Natrii c. aq. 476
— Stibii rubeum 466
Sumpfluft 319
Superoxydum mang. 448
Surinamin 1237
Sylvinsäure 1072
Synaptas 638
Synaptas 1321
Syringa vulgaris, Oel von 1058
Syringabitter 1104
Syrupe 149

T.

Tablettes 138
Tabulae 139
Täfelchen 139
Takamahaka 1078
Talcium 429
Talg 1023
Talg, reiner 947
Talgarten 1021
Talgsäure 942 u. 950
Talk 437
Talkerde 429
Talkerde 429
— citronsaure 869
— kohlensaure 435
Tanacetin 1100
Tanacetsäure 1033
Tangentialkraft 18
Tanghincamphor 1065
Tanghinin 1116
Tanghincamphor 1065
Tannenrinde, Hauptb. 1268
Tannenzapfenöl 1083
Tanningenium 851

Seite.
Tantal 441
Tantalige Säure 441
Tantaloxidsalze 441
Tantalsäure 441
Tantalsäurehydrat 441
Tantalsäure-Kali, weinsaures 894
Tapiocca 1245
Taraxacin 1119
Tartarisirter Weinstein 881
Tartarus 880
— ammoniatus 882
— boraxatus 886
— chalybeatus 891
— ferratus 891
— solubilis 881
— solubilis ammon. 882
— tartarisatus 881
— vitriolatus 369
— vitriolisatus acid. 371
Tartralsäure 903
Tartras Kalico-ammonicus c. aqua 882
— Kalico-ferricus 891
— Kalico-stibicus 898
— Kalicus 881
— Kalicus acidulus 880
— potassae 881
— potassae acidulus 880
— potassae et ammoniae 882
— potassae boraxat. 886
— Potassae et oxidi Ferri 891
Tartrelsäure 903
Taurin 1372
Tausendguldenkrautbitter 1100
Tekoretin 1313
Telerythrin 1126
Tellur 288
Tellurige Säure 288
Tellursäure 288
Tenakel 132
Tereben 1037
Terebilen 1037
Terpentin 1074
Terpentin-Firniss 1081
Terpentinöl 1036
Terpentinsäure 1037
Terra foliata Tartari 751
— foliata tart. cristallisabilis 752
— muriatica 429
— ponderosa 403
— — salita 407

Seite.
Thebain 1196
Thee 1243
Thein 1240
Theobromin 1240
Theeöl 1058
Theespecies 137
Theorie 64
— atomistische 65
— Stahl's phlogistische 202
Thermoelectricität 121
Thermomagnetismus 121
Thermometer Celsius's 88
— Fahrenheit's 88
— Réaumur's 88
Thieröl 709
Thiere, Ernährungsprocess 1397
Thieralbumin 1333
Thieralbumin 1349
Thiercasein 1338
— lösliches 1339
— Fäulniss 1343
— Zus. 1350
Thierfibrin 1337
— Zus. 1350
Thierkohle 321
Thierschleim 1345
— Zus. 1351
Thierstoffe, schwefelhaltige 1317
— schwefel. u. stickstoffhaltige, Zus. 1349
Thionursäure 661
Thionursaure Salze 661
Thiosinnamin 1171
Thonerde 340
— ameisensaure 832
— benzoesaur. 670
— citronsaure 869
— essigsaure 754
— gerbsaure 853
— honigsteinsaure 618
— Kali, weinsaures 891
— salzsaure 343
— schwefelsaure 343
— weinsaure 890
Thonsilicat, wasserh. 344
Thorium 345
Thorerdehydrat 345
Thorerde-Salze 345
Thorit 345
Thujaöl 1057
Thymianöl 1054
Tiegel, hessische 186
— Passauer 186
— Ypser 186

Seite.
Tigilla 186
Tikkur 1345
Tincal 332
Tincturae 152
Tincturen 150
—einfache 153
—zusammengesetzte 153
— acetatis ferri. Phar. Edinb. et Dubl. 756
— Antim. acris. s. tart. 703
— Antimonii Jacobi 1017
— ferri acetici aeth. 756
— ferri muriat. 521
— gallarum 860
— guajaci ammon. 1077
— guaj. simplex 1077
— iodi 702
— Kalina 703
— Martisadstringens. 756
— Mart. alcal. Stahls. 534
— Martis pomata et cydoniata 914
— Martis tartarisata Ludovic. 893
— Moschi artificialis 963
— sal. Tartari 703
— tonico-nerv. Best. 704
— Vener. volat. 541
Tinte, sympathetische 535
Tischler-Firniss 1081
Titan 439
Titanoxid 440
Titanchlorid, wässriges 440
Titanoxidsalze 440
Titansäure 440
Titansäurehydrat 440
Titansäure, weinsaure 894
Tödten d. Quecksilbers 550
Töpfergeschirr 344
Töpferthon 344
Tomback 549
Tonkastearopten 1048
Torfharz 1080
Torfsäure 1272
Torf, Zersetzungsproducte darin vork. Pflanzenüberreste d. Alkal. 1270
Torrefactio 187
Tostio 187
Toulouron Oel 1014
Tournesol, blaue 1097
Trägheit der Masse 16
Tränkchen 150
Tragantschleim, zus. 1262

Seite.
Traganthstoff 1259
Traganthsyrup 1259
Traubenkrautöl 1057
Traubensäure 908
Traubenzucker 794
— Zersetzungsprod. 799
Tremellin 1119
Trinitrite d'anthrac. 1310
Trisulphuretum Kalii 366
Tritoxid 205
Troschisci 138
Trogapparat 113
Tropfen 150
Tropfgläser 126
Tropfstein 428
Tubulat-Retorte 174
Tubulus 174
Tulpenbaumbitter 1102
Tungsteinmetall 441
Turnbull's Blau 641
Turpethum, Harz von 1079
— minerale. 574
Turpith, mineral. 574
Tutia 485

U.

Ueberbromsäure 250
Ueberchlorsäure 239
Ueberjodsäure 255
Uebermangansäure 459
Ueberschwefelcyan-
wasserstoffsäure 650
Ulmin 1270
Ulminsäure 1270
Ultramarin, künstlich. 402
Unterchlorige Säure 235
Untergährung 1324
Unterjodige Säure 254
Untermargarylsäure 950
Unterphosphorsäure 293
Unterphosphorige S. 294
Unterpicrotoxinsäure 1109
Unterpiotinige Säure 996
Untersalpetersäure,
chlorhaltige 244
Untersalpetrige Säure 219
Untersalpetrigsaure
Schwefelsäure 280
Unterschwefelsäure 267
Unterschwefelsaures
Chinin 1179
Unterschweflige Säure 265
Unschlitt 1023
Uramil 662
Uramilsäure 662
Uramilsaure Salze 663
Uran 445

Seite.
Uranchlorid 446
Uranchlorür 446
Uranoxyd 446
Uranoxydhydrat 446
Uranoxydhydrat 446
Uranoxydsalze 446
Uranoxydul 446
Uranoxydulhydrat 446
Uranoxydulsalze 446
Urarin 1231
Urethan 726
Uril 654
Urilsäure 654
Urinküpe 1151
Ustio 185

V.

Vaccinium Myrtillus,
bl. Farbstoff 1096
Valerianaldehyd 932
Valeriansäure 930
Valeron 933
Vanadin 443
Vanadinchlorid 444
Vanadinoxyd 443
— weinsaures 895
Vanadinoxydhydrat 443
Vanadinoxydsalze 443
Vanadinsäure 444
Vanadinschwefelsalze 444
Vanadinsuboxid 443
Vanadinsuperchlorid 444
Vanadinsuperchlorid-
ammoniak 444
Vanillacamphor 1065
Varech Soda 396
Variolarin 1123
Venus 537
Veratrin 1215
Veratrumsäure 935
Veratrium 1215
Verbindung bin. 38
Verbindungen, isom. 82
Verbrennen, Bedin-
gungen des 200
— langsames 200
— rasches 200
— Theorien über d. 202
Verbrennlichkeit 202
Verbrennung 12
Verdampfung, langs. 93
— rasche 93
Verdunstung 93
Verkalken 185
Verknistern 42
Verkohlung 187
Verprasselung 185

Seite.
Verpuffen 187
Verquickungen 577
Verseifung 980
Vert degris 762
Verwandtschaft, che-
mische 11
— prädisponirende 47
Verwandtschaftsgrade 47
Verwesungsprocess der
Pflanzen 1268
Verwittern 44
— 185
Verzinnen 143
Vesica 172
Vina medicata 153
Viola odorata, blauer
Farbstoff, 1096
Violenwurzharz 1080
Violin 1223
Viride aeris 762
Vis inertiae 16
Visetgelb 1088
Vitellin, Zus. 1349
Vitus vinifera, blauer
Farbstoff 1096
Vitriol, blauer 544
— grüner 528
— weisser 489
Vitriolgeist 273
Vitriolküpe 1151
Vitriolnaphta 696
Vitriolöl 268
Vitriolsalz, narcotisch. 332
Vitriolum coeruleum 544
— de Cypro 544
— Martis 528
— plumbi 507
— Veneris 544
Vitrum 379
— antimonii 455
— plumbi 503
Voltaische Säule 112
Volumen 8
Vorlage 174

W.

Wachholderholzöl,
brenzliches 1039
Wachholderöl 1038
Wachs 1027
— amerikanisches 1030
— der Bienen 1027
— fossiles 1313
— japanisches 1029
— der Kohlblätter 1029

Seite.
Wachs der Myrica cerifera 1029. 1030
Wachspapier 142
Wachspflaster 152
Wachssalben 151
Wachsschwamm 142
Wärme 86
— abstossende 86
— Ausdehnung durch 87
Wärmecapacität 91
Wärme, Enstehung der 86
— freie 14
— Freiwerden der 91. 96
— geleitete 86
— Gleichgewichtsstreben 89
Wärmeleiter 87
Wärme, relative 90
— specifische 90
— strahlende 86
— Verschwinden der 86
Wage 125
— hydrostatische 24
Waidküpe 1150
Wallfischthran 1014
Wallnussbitter 1105
Wallrath 1025
Wallrathfett 1024
Wandflechtenöl 1057
Ward's Tropfen, weisse 559
Waschmittel 150
Waschwasser 150
Wasser 207
— cohobirtes 178
— destillirtes 176. 178
— kohlensaures 317
— oxydirtes 211
— reines 210
Wasserbäder 146
Wasserbase 206
Wasserblei 442
Wasserfenchelöl 1050
Wasserpfefferöl 1062
Wasserglas 380
Wassersäure 198
Wassersilber 549
Wasserstein 428
Wasserstoff 206
Wasserstoffeisencyanür 634
Wasserstoffhyperoxyd 211
Wasserstoffsäuren 39
— 601
Wasserstoffschwefel 275
Wasserstoffsulfid 277

Seite.
Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium 282
Waugelb 1088
Weichharze 1070
Weichheit 10
Weichmangan 448
Weine, medicinische 153
Weinen 176
Weinhefe 1331
Weingährung 811
Weingeist, ätherhaltiger 704
— aromatischer 179
— essigätherhaltiger 749
Weingeist-Firniss 1081
Weingeist, höchst rectif. 700
Weinöl 727
Weinölcampher 729
— schwefelsäurehaltiges 728
Weinsäure 876
— wasserfreie 904
— Zersetzungsproduct der 907
Weinsaures Atropin 1213
— Chinin 1180
— Cinchonin 1184
— Coniin 1171
— Kali, neutr. 881
— Morphin 1194
Weinsaure Salze 878
Weinsaures Strychnin 1228
Weinschwefelsäure 711
Weinstein 880
— ammoniakhaltiger löslicher 882
— auflöslicher 881
— löslicher 884
— vitriolisirter 369
— — übersaurer 371
— der Zähne 1381
Weinsteinerde, geblätterte 751
— krystallisirbare geblätterte 752
Weinsteinrahm, auflöslicher 886
Weinsteinsalz 374
— wesentliches 876
Weinsteinsalztinctur 703
Weiss, spanisches 481. 482
Weissbiere 1330
Weissblech 534
Weissfeuer, indianisches 211

Seite.
Weissgerben 1357
Weissgold 595
Weisskupfer 537
— 547
Weizen, Zus. 1330
Welter's Bitter 1144
Wermuthbitter 1100
Wermuthöl 1055
Whale Oil 1014
Wiederbelebung 187
Widerstand der Medie 20
Wiegemesser 129
Wienergrün 764
Wienerweiss 424
Windöfen 144
Wismuth 478
Winterrindenöl 1057
Wismuthasche 479
Wismuthblumen 480
Wismuthbutter 482
Wismuthhyperoxyd 480
Wismuthkalk 479
Wismuthoxyd 479
— bas. salpeters. 481
— kohlens. 482
— schwefels. 482
— weins. 894
Wismuthoxydhydrat 480
Wismuthoxydsalze 480
Wismuthweiss 481
Witherit 412
Wolframmetall 441
Wolfsfussöl 1054
Wolle, philosophische 485
— Zus. 1351
Würze 1326
Wurmsaamenbitter 1100
Wurmsaamenöl 1056
Wurzelmesser 129
Wurzeln, Einsammlung 126

X.

Xanticoxyd 667
Xanthin 1093
Xanthogenöl 724
Xanthogensäure 723
Xanthophyll 1091
Xanthoproteinsäure 1356
Xylit 838
Xylit 1275
Xylitharz 1277
Xylitnaphta 1277
Xylitöl 1277
Xyloidin 1247
Xyloretin 1314

Seite.

Yttererde 438
— benzosaure 670
— schwefelsaure 438
— weinsaure 890
Yttererdehydrat 438
Yttererdesalze 438
Ytterit 438
Yttrium 438
Yttrocerit 438

Z.

Zähigkeit 10
Zanthopicrin 1107
Zedorin 1119
Zellen-Appar. Hare's 182
Zeltchen 138
Zerfliessen 148
Zergehen 148
Zerlassen 92
Zerquetschen 130
Zersetzung, partielle 48
— totale 48
— auf nassem Wege 49
— auf trocknem W. 49
Zerstossen 130
Zimmtöl 692
— Alphaharz 1043
— Betaharz 1043
— Ceylanisches 1042
— gemeines 1042
Zimmtsäure 693
Zimmtsäureäther 695
Zincum 483
— aceticum 755
— cyanatum 631
— ferrohydrocyanic. 640
— hydrocyanicum 631
— oxydatum 484
— sulphuricum 488
Zink 483
Zinkäther 488
Zinkasche 484

Seite.

Zinkblumen 484
Zinkbutter 488
Zinkcarbonat 491
Zinkcyanür 631
Zinkeisencyanür 640
Zinksuperoxid 487
Zinkkalk 484
Zinkoxyd 484
— äpfelsaures 914
— blausaures 631
— chrysammins. 1156
— essigsaures 755
— kleesaures 614
— knallsaures 623
— kohlensaures 491
— milchsaures 816
— ölsaures 967
— salpetersaures 487
— salzsaures 488
— schwefels. 488
— thionursaures 662
— weinsaures 893
— schwefelsaures 488
— schwefels. bas. 491
— baryt, knalls. 623
— Kali, weinsaur. 893
Zinkoxydsalze 487
Zinkstuhl 483
Zinn 495
Zinnasche 498
Zinnbisulfuret 501
Zinnblumen 498
Zinnbutter 500
Zinnchlorid 500
— Ammoniak 500
Zinnchlorür 500
Zinncomposition 500
Zinnfolie 496
Zinnober 570
Zinnoxyd 498
— anderthalb 498

Seite.

Zinnoxyd salpeters. 499
Zinnoxydhydrat 498
Zinnoxydsalze 498
Zinnoxydul 497
— salpetersaures 499
— schwefelsaures 501
— weinsaures 893
Zinnoxydulhydrat 497
Zinnoxydulsalze 497
Zinnpersulfid 501
Zinnsäure 498
Zinnsalz 500
Zinnsesquioxyd 498
Zinnsesquioxydul 498
Zinnsesquisulfuret 501
Zinnsulfid 501
Zinnsulfür 501
Zinrsulfurat 501
Zirconerde 399
— benzoesaur. 670
— weinsaure 891
Zirconerdesalze 339
Zirconium 339
Zittwerwurzelöl 1049
Zucker 791
— geschmackloser 810
— Vorkommen und Bildung 810
Zuckerarten, Uebersicht d. Verbindung u. Zersetzung 804
Zuckerbaryt 794
Zuckerbleioxyd. bas. 794
Zuckerkalk 793
Zuckersäure 609
Zuckersäure 803
Zuckersaure Salze 803
Zuckerschwefelsäure 798
Zündhölzchen 360
Zündpulver 360
Zurückwerf. d. Lichts 100

In der akadem. Verlagshandlung von *C. F. Winter* in Heidelberg ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

# ANNALEN

DER

# CHEMIE UND PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN VON

## FRIEDRICH WÖHLER UND JUSTUS LIEBIG.

**ZWÖLF JAHRGÆNGE 1832 — 1843.**

**Preis des Jahrgangs von 12 Heften Rthlr. 7. — oder fl. 12. 36 kr.**

Diese Annalen, eine Quelle der trefflichsten chemischen und pharmaceutischen Arbeiten, verdienen in die Hände eines jeden Chemikers und Pharmaceuten zu kommen, der sich gründlich über den Stand und die Fortschritte der Wissenschaft unterrichten will. Ausser den Aufsätzen der Herausgeber enthalten sie eine Reihe von Abhandlungen der besten Schriftsteller — (wir nennen hier nur BERZELIUS, FARADAY, DÖBEREINER, PELOUZE, MALAGUTI, GREGORY, TURNER, WACKENRODER, MARTIUS, BUFF, NEES VON ESENBECK, LEOPOLD GMELIN, etc.) — gleich wichtig für Wissenschaft und Praxis. Die Anerkennung, welche der Zeitschrift zu Theil wurde, eine Anerkennung, welche sich auch durch das Hinzutreten so vieler ausgezeichneter Mitarbeiter kund gab, verpflichtet die Redaction, die grösste Thätigkeit und Umsicht derselben zu widmen.

Wir dürfen voraussetzen, dass es dem chemischen Publikum bekannt ist, wie zahlreich die Forschungen und Entdeckungen der Herausgeber WÖHLER und LIEBIG sind, welche immer zuerst in den Annalen publicirt werden; wir wollen nur hier einige Aufsätze Anderer aufführen, welche geeignet seyn dürften, einen Begriff von dem reichen Schatze der trefflichsten Arbeiten zu geben, welche diese Zeitschrift zieren.

BERZELIUS, über Milchsäure. — Ueber Cyaneisen und Eisencyanblei. — Analyse der Chabasie. — Schreiben an Liebig über die Citronsäure. — Ueber Aqua Binelli. — Ueber die Zusammensetzung organischer Körper, des Aethers, Holzgeistes; der Weinschwefelsäure. — Ueber rationelle und empirische Formeln. — Ueber zwei organische Säuren, welche in Mineralwässern vorkommen, die Quellsäure und Quellsatzsäure. — Analyse der Bohumilitzer Eisenmasse. — Bestandtheile der Meteorsteine. — Ueber das Tellur. — Ueber Zinnsesquioxyd. — Neue Säure. — Brenztraubensäure. — Sättigungsvermögen der Borsäure. — Ueber Meteorsteine. — Ueber Faradays neues Schwefelantimon und Antimonoxyd. — Ueber die Zusammensetzung des Aethers und seiner Verbindung im Gaszustand. — Ueber die gelbe Farbe der Blätter im Herbste. — Ueber den rothen Farbstoff der Beeren und Blätter im Herbste. — Ueber Aether- und Naphtalinschwefelsäure. — Arsenikproben. — Ueber einige Säuren, die mit Schwefelsäure aus organischen Substanzen gebildet werden. — Ueber citronsaures Natron, den Brechweinstein, den Zucker und das Stärkmehl. — Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffs. — Ueber einige Fragen des Tages in der organischen Chemie. — Ueber die Substitutionstheorie. — Ueber Kupfer und Zinn in vulkanischen Quellen. — Ueber die durch Chlor aus Anthyloxydsalzen entstehenden Verbindungen. — Ueber das Lanthan. — Methode zur Untersuchung von Stahl, Stab- und Gusseisen. — Untersuchung der Galle. — Analyse des Saidschützer Bitterwassers. — Ueber Dumas's Substitutions- und Typentheorie. — Ueber das Blattgrün (Chlorophyll). — Ueber platinhaltige Salzbasen. — Scheid. d. Chlormagnesiums v. Chlorkalium und Chlornatrium. — Scheid. d. Zinks von Nickel oder Kobalt. — Bestimmung von Wolframsäure und Antimonsäure.

BOUSSINGAULT, Analyse der Thermen der Cordilleren; des Rio Vinagre. — Analyse einer natürlichen Thonerde. — Analyse schwefelsaurer Alaunerde. — Analyse einer mineralischen Substanz aus heissen Quellen. — Analyse von molybdänsaurem Bleioxyd. — Ueber Bleisuboxyd. — Analyse der Brenzschleimsäure. — Analyse des Palmwachses. — Wirkung des Salzsäuregases auf Silber bei höherer Temperatur und Scheidung desselben von Gold. — Ueber die Phosphorsäure in natürliehen Verbindungen. — Ueber Korksäure. — Chemische Untersuchung des Pisangs und des Pisangsaftes. — Ueber den Cacao. — Ueber den im Viehfutter enthaltenen Stickstoff. — Ueber die Zusammensetzung der Erdharze. — Analyse bituminöser Substanzen. — Zus. der Luft im Schnee. — Ueber Leimzucker und Leimzuckersalpetersäure. — (und DUMAS) Zus. der Atmosphäre.

BUFF, Einfluss der Adhäsion auf das Kochen des Wassers. — Ueber Phosphorwasserstoffgas — (und PFORT) Anwendung der heissen Luft in der Eisenhütterei. — Abdampfen flüssiger Körper mittelst durchgeleiteter Luft. — Anleitung zur Beurtheilung der Verhältnisse der Schornsteine. — Ueber volta - electrische Quantität und Intensität. — Ueber den Einfluss von Zwischenplatten in der electrischen Säule. — Zustand unserer Kenntnisse der strahlenden Wärme. — Ueber die trockne electrische Säule. — Einfluss des Contacts und der Oxydation auf electrische Ströme. — Stärke galvanisch electr. Erregung zwischen Metallflächen und Flüssigkeiten. — Veränderlicher Einfluss der Capillarität beim Barometer.

BUNSEN, Analyse von Allophan. — Verbindungen von Doppelcyanüren mit Ammoniak. — Schmelzbarkeit des Iridium. — Ueber Alkarsin. — Ueber Alkarsin und die daraus entstehenden Verbindungen. — Spannkraft einiger condensirter Gase. — Ueber die Hochofengase. — Unters. über die Kakodylreihe. — Stickstoffbestimmung. — Neue Construction der galvanischen Säule. —

DÖBEREINER, Bereitung des Platinmohr. — Wirkung des Ammoniaks, des salzsauren und kohlensauren Gases auf Platinschwamm und Iridiumstaub. — Ueber Zersetzung des oxychlorsauren Kalis. — Ueber künstliche Nebelbildung durch sehr schwache Temperaturverminderung der mit permanent elastischen Flüssigkeiten vermischten unbeständigen Gase. — Wirkung der Oxalsäure auf den Zucker. — Ueber Bildung von Schwefels. und Essigsäurehydrat mit Hülfe des Platinmohrs und über Runges electr. Kette. — Neue Bereitungsart des Bleizuckers. — Ueber Darstellung und medicinische Anwendung der Ameisensäure. — Ueber chemische Thätigkeit des Lichts. — Ueber einen Trockenapparat für Gase und das thonsaure Kali als Beitze. — Leuchtendes Verbrennen des Knallgases unter Druck. — Ueber Hydrothionäther. — Reagenz auf Salpetersäure. — Darstellung der Gallussäure. — Ueber platinsaures Natron. — Bildung von Essigsäure. — Ueber Platin. — Verbrennung des Aethers. — Ueber chemische und physikalische Eigenschaften des Platins. — Ueber Osmium - Irid, platins. Kalk und platins. Natron. — Zersetzungsprodukte des Zuckers durch Schwefelsäure und Manganhyperoxyd. — Zur mechanischen Chemie. — Heitzkraft des Wassers. — Bemerkung über Mesit. — Leichte Darstellung von Platinschwarz. — Ueber einige neue Platinverbindungen. — Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung. — Ueber Platinsalmiak. — Zersetzung der Kohlensäure durch Alkalimetalle. — Ueber Knochenkohle. — Neue Methode der Analyse des Platinerzes. — Darstellung von Platinmohr und Palladium. — Analyse des Corydalins und Imperatorins.

DUMAS, Bestimmung des specifischen Gewichts des Phosphordampfes. — Ueber die Verbindungen des Chlors mit Schwefel. — Ueber Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases. — Ueber Mennige. — Ueber Kohlenwasserstoffe. — Bericht über die Abhandlung von Pelouze über Phosphorweinsäure. — Ueber die vegetabilischen Substanzen, welche sich dem Kampfer nähern und einige ätherische Oele. — Ueber die Zusammensetzung der Pyrocitronensäure. — Ueber den künstlichen Kampfer des Terpentinöls und Citronenöls. — Organisch - che-

mische Untersuchungen (Nelkenöl, Indigo, Kohlenstickstoffsäure). — Ueber Chlorkohlenoxydäther, Urethan, Oxaläther, Oxamethan, Oxamid. — Ueber Kartoffelfuselöl. — Analyse der krystallinischen Körper aus Iris florentina, Inula Helenium, des Oels aus schwarzem Pfeffer, Wachholderöl, Limonenöl, Ol. Sabinae, Ol. de Cedro. — Wirkung des Chlors auf Alkohol (Chloroform). — Ueber die Natur des Indigs und die Zusammensetzung einiger Verbindungen desselben. — Ueber Formomeothial. — Dichtigkeit des Essigsäure-Dampfes. — Ueber Orcin. — Ueber Cadet's rauchende Flüssigkeit. — Ueber die Nelkensäure. — Bestimmung der spec. Wärme organischer Körper. — Bestimmung ihrer Dampfdichte. — Ueber das ätherische Oel der Blüthen von Spiraea Ulmaria. — Ueber Chloressigsäure, die Constitution organischer Körper und über Substitutionstheorie. — Constitution der Essigsäure und Chloressigsäure. — Verhalten des Chlors gegen CH aus essigsauren Salzen. — Ueber das Gesetz der Substitution und der Typen (1ste Abhandlung). — Ueber Cerosin. — Ueber Picrinsäure. — (und BOUSSINGAULT, Zus. der Atmosphäre. — (DULONG, ROBIQUET und CHEVREUL,) Bericht über mehrere Abhandlungen von Payen und Persoz, Couverchel, Guérin-Varry und Lassaigne über Stärke. — (und PELIGOT), Zusammensetzung des Zimmtöls; über Zimmtöl; über Holzgeist, ein neuer Alkohol; über das Zimmtöl, die Hippursäure und die Fettsäure; über das Terpentinöl; über den Holzgeist und die verschiedenartigen (Methylen-) Verbindungen, welche er bildet; über die Natur des Aethals; über die chemischen Typen (IIIte Abhandl.) — (PELIGOT und PAYEN), Erwiederung auf Berzelius Bemerkungen über Citronsäure u. s. w. — (und PELOUZE), Analyse des Senföls; Bericht über Demarcay's Untersuchung der Galle. — (und STASS), über die chemischen Typen (IIte Abhandlung). — Atomgew. des Kohlenstoffs. — Organ. Analyse.

FARADAY., über die Verbindung der Gase durch Metalle und starre Körper. — Ueber Galvanismus. — Ueber die zweckmässigste Construction der voltaischen Säule. — Einerleiheiten der Elektricitäten von verschiedenem Ursprunge nachgewiesen. — Allgemeines Gesetz der Leitung. — Ueber Magnetismus der Metalle. — Galvanismus. — Ueber Electricität.

FREMY, über Aesculinsäure. — Destillation von Zucker, Harz und Kampfer mit Kalk, Entstehung von Retinein und Retincon. — Neue Weinsäuren. — Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf die Oele, — Ueber Hydrostearinsäure. — Ueber Metamargarinsäure. — Ueber Hydrooleinsäure. — Ueber Oleen und Eläen. — Einwirkung von Schwefelsäure auf fette Körper. — Ueber das Verhalten der Wein- und Paraweinsäure in der Wärme. — Ueber die Balsame. — Umwandlung von Zucker u. s. w. in Milchsäure. — Ueber Pectin und Pectinsäure. — Ueber die Säure des Palmöls. — Unters. über das Gehirn. — Ueber Eisensäure. — (und BOUTRON) über Milchgährung.

GMELIN, L., über Eau anticholerique von Duboc. — Bildung von Ameisensäure. — Analyse eines Lungensteins. — Ueber einige Verbindungen des Melons. — Analyse des Badsinters von Ems. — Ueber Mercurialspeichel. — Ueber den Holzgeist. — Untersuchung eines nach Magenkrampf gelassenen Harns. — Weingeistgehalt des Heidelberger Biers. — Jodgehalt des Leberthrans. — Untersuchung der Flüssigkeit einer Froschgeschwulst. — Ueber Kupfergehalt einer Manna. — Ueber krokons. Kupferoxyd. — Ueber Atomzahl. — (und TIEDEMANN). Versuche mit Mitscherlich über das Blut.

GRAHAM, Isomerie der Phosphorsäure. — Ueber entzündliches Phosphorwasserstoffgas. — Verhalten des Wassers in einigen Salzen. — Ueber Zinnoxyde. — Wasser als Bestandtheil der Salze. — Ueber Natron-Alaun. — Untersuchungen über die Constitution der kleesauren, salpetersauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze in der Chlorûre. — Mittel gegen die Wirkung der Kohlensäure in Kohlenminen. — S. auch Christison.

GREGORY, W., Analyse einer Substanz von den Produkten des Ausbruchs des Vesuvs von 1830. — Ueber eine neue Methode zur Abscheidung des Morphiums aus Opium. — Darstellung des übermangansauren Kalis. — Des Methylen-Mercaptans. — Darstellung und Reinigung der Destillationsprodukte orga-

nischer Körper. — Verfahren zur Analyse des Opiums. — Ueber das Pyroranthin. — Ueber eine neue Classe von Salzen. — Ueber die Darstellung der Meconsäure. — Ueber einige Produkte aus der Harnsäure.

JONES, B., über Zus. von Pflanzenfibrin, Albumin u. s w.

KANE, R., Wirkung der Salzsäure auf schwef elsaure Salze, insbesondere auf schwefelsaures Kupferoxyd. — Zusammensetzung des Thebains. — Beiträge zur Geschichte des Holzgeistes und seiner Verbindungen. — Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlor- und Sauerstoffverbindung des Quecksilbers. — Doppelsalze aus Zinn- und Platinchlorür. — Darstellung und Eigenschaften der Salze der Schwefelmethylensäure. — Ueber einen neuen Alkohol. — Ueber Chloriod. — Zusammensetzung einiger Quecksilberverbindungen und Ammoniakdoppelsalze. — Ueber Dumasin. — Analyse einiger ätherischen Oele. — Zusammensetzung des weissen schmelzbaren Präcipitats. — Verbindung von Ferrocyankalium und Cyanquecksilber. — Ueber Farbstoffe. — Unters. der Orseille und Lacmus.

KOPP, medic. Anwendung der China, des Chinins und des kohlens. Eisens. — Der Berger Leberthran jodhaltig. — Vorausbestimmung des spezifischen Gewichts mancher chemisch. Verbindungen. — Ueber Löslichkeit. — Volumenometer. — Cohäsion einiger Flüssigkeiten. — Zersetzung des Mercaptans durch Salpetersäure. — Ueber Atomvolum, Isomorphismus und spec. Gewicht. — Modificat. der mittl. Eigenschaft etc. Anzeige. — Ueber das Verhältniss zwischen Atomgew. und spec. Gew. — Ueber ungleiche Mischung von Metallegiruugen. — Dichtigk. des Kadmiumamalgams. — Löslichkeit von Kochsalz in Weingeist.

LAURENT, A., über Naphthalin, — Ueber eine neue Bereitungsart des Naphthalins. — Analyse desselben. — Ueber die Verbindungen des Naphthalins mit Chlor. — Ueber Chlor und Bromkohlenwasserstoffe. — Ueber bituminösen Schiefer und Paraffin. — Ueber Benzoyl und Benzimid. — Notiz über die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aldehyds. — Ueber Naphthalinsäure und ihre Verbindungen. — Ausschliessung der Alkali-Silicate. — Ueber Hydrobenzamid. — Ueber die Kamphorsäure. — Ueber die Wirkung des Chlor auf die Flüssigkeit der holländischen Chemiker und einige Aether. — Ueber Chlorphenis, Chlorophenisin und Chlorophenesensäure. — Ueber das Oel der bituminösen Schiefer, Eupion, Ampelin und Ampelinsäure. — Ueber Oel u. Elaidinsäure u. die damit gebildeten Aetherarten. — Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure. — Ueber einige Stickstoffverbindungen des Benzoyls. — Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoylwasserstoff. — Ueber die boraxsauren Salze von Kali und Natron und wolframsaures Wolframoxyd-Kali. — Ueber Pimar- Pyromar und Azomarsäure. — Ueber Anthracen. — Ueber Chlornaphthalinsäure etc. — Ueber neue stickstoff- und schwefelhaltige Benzoylverbind. — (und LEPLAY). ihre Cämentationstheorie, Degen.

MAGNUS, über Schwefelsäurebildung. — Ueber Weinschwefelsäure und ihren Einfluss bei der Aetherbildung; über Aethion und Isäthionsäure. — Ueher Carbylsulphat und Aethionsäure. — Die Gase im Blute. — (und AMMERMÜLLER), über Ueberjodsäure.

MALAGUTI, Darstellung von Kupferoxydul. — Kupferoxydul. — Ueber Paraschleimsäure. — Einwirkung verdünnter Säuren auf den gemeinen Zucker. — Ueber den Citronensäure-Aether. — Ueber Kamphorsäure. — Ueber Ozockerit. — Wirkung des Chlors auf die Sauerstoffsäure-Aether. — Ueber die Aether von Pyrogensäuren und Einwirkung des Chlors auf Brenzschleimäther. — Ueber die Einwirkung des Chlors auf ätherartige Substanzen und über Methylal. — Ueber Formomethylal. — Ueber Chloroxaläther und seine Verb.

MARTIUS, T. W. C., über Boraxweinstein. — Bereitung des Brechweinsteins. — Ueber Grana Paradisi. — Grundriss der Pharmakognosie des Pflanzenreichs. — Bereitung von Calomel. — Ueber das persische Gummi. — Ueber Gallae pistacinae. — Ueber die verschiedenen Sorten des Opiums. — Analyse des Eiters. — Ueber den Campherbaum. — Erwiederung gegen Dr. Pauli. — Analyse des Guaranins. — Pharmakognostisch-pharmaceutische Sammlung.

MARTIUS, C. F. Ph. von, Uebersicht der Klassen, Ordnungen und Familien des Gewächsreichs.

MULDER, über die Zusammensetzung der Herbstfäden. — Fuselöl. — Analyse des Fibrins und Albumins. — Zusammensetzung des Fibrins, Albumins, Leucins, Leimzucker etc. — Ueber Inulin und isländische Moosstärke. — Zusammensetzung des Pectins und der Pectinsäure. — Zusammensetzung des Pflanzenschleims. — Analyse des Upas Antiar. — Untersuchung des chinesischen und javanischen Thees. — Zusammensetzung des Chondrins. — Zusammensetzung des Salicins. — Des Phlorizins. — Stearopten des Majoranöls. — Des Citronöls. — des Bergamottöls. — Macisöls. — Kampferöl. — Ueber die Zusammensetzung mehrer Stearoptene und Oele. — Zusammensetzung der gerbsauren Gallerte. — Ueber die Verbindungen des Proteins. — Farbestoff des Blutes. — Untersuchung der Harze im Torf. — Verbindung von Chlor mit Gallerte. — Ueber Rutilin. — Ueber kohlensaures Bleioxyd und Bleioxydhydrat. — Ueber Protein des Krystallkörpers — Ueber Zimmt und Cassiaöl — Ueber Nitrobenzinsäure. — Verhalten thierischer Substanzen gegen Chlor. — Ueber die humusartigen Materien. — Ueber den Eisenbaum.

OTTO, J., über das Solanin. — Reaction auf Phosphorsäure. — Analyse des phosphorsauren Bittererde Ammoniaks. — Ueber phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak. — Ueber phosphorsaure, arseniksaure und paraphosphorsaure Doppelsalze. — Ueber Ceroxydul. — Ueber Valerianäther. — Vermischte Notizen. — Dichtigkeit des Baldrianätherdampfes. — Ueber Sinapin. — Zusammensetzung des Salicins. — Ueber Fabrikation von chlorsaurem Kali.

PELOUZE, J., über die Zersetzung der Blausäure und Cyanverbindungen in Ameisensäure und Ammoniak. — Ueber Darstellung des künstlich krystallisirten kohlensauren Kalkes, und zwei Verbindungen desselben mit Wasser. — Ueber rothes Phosphoroxyd und Phosphorhydrat. — Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Reactionen. — Ueber das Asparagin. — Ueber die gegenseitige Einwirkung der Phosphorsäure und des Alkohols. — Ueber Darstellung und Zusammensetzung des Gerbstoffs. — Theorie der Pyrogensäure. — Ueber Gerb- und Gallussäure. — Verhalten der Aepfelsäure in höherer Temperatur. — Zusammensetzung der Gerbsäure. — Neuer Cyanäther. — Destillationsprodukte der Wein- und Paraweinsäure, und der organischen Säuren überhaupt. — Ueber Nitroschwefelsäure und deren Verbindungen. — Ueber das Glycerin. — Ueber die wahre Zusammensetzung der Hippursäure. — Neue Verbindung des Cyans mit Eisen. — Ueber die Produkte der Einwirkung der concent. Salpetersäure auf Stärkmehl u. Holzfaser. — Ueber das Substitutionsgesetz. — Verb. des Ammoniaks zu den Verb. des Stickstoffs mit Sauerstoff. — Ueber festen und flüssigen Borneocamphor. — (und BOUDET), über die fetten Körper. — (und BOUTRON CHARLARD), über Asparagin und Asparaginsäure. — (und DUMAS), Analyse des ätherischen Oels des schwarzen Senfes mit Dumas. — (und GAY-LUSSAC), über die Zusammensetzung des Salicins. — (und J LIEBIG), Oenanthsäureäther, Ursache des eigenthümlichen Geruchs der Weine. — Ueber Honigsteinsäure. — Ueber Schleimsäure und Schleimsäureäther. — Ueber Xanthogensäure. — (und J. LIEBIG), über Stearin. — Ueber Constitution des Zuckers. — Ueber Mannit. — Ueber Essiggeist. — Ueber benzolsauren Benzoylwasserstoff. — (und MILLON), Verhalten des Baryts gegen Alkohol. — (und RICHARDSON), Zersetzung des Cyans durch Wasser.

REDTENBACHER, Analyse des methionsauren Baryts. — Ueber Zusammensetzung und Destillationsprodukte der Talgsäure. — Untersuchung der Fettsäure. — (und LIEBIG), Atomgew. des Kohlenstoffs.

ROSE, A., Verbindung von Schwefelsäurehydrat mit Stickoxyd. — Darstellung von Antimonoxyd. ROSE, G., über gediegen Gold. — Ueber Osmium-Iridium. — Ueber gediegen Iridium. — Ueber Rhodizit. — Ueber Grünstein und Grünsteinporphyr. — Ueber Krystallelectricität etc.

Bayerische Staatsbibliothek München

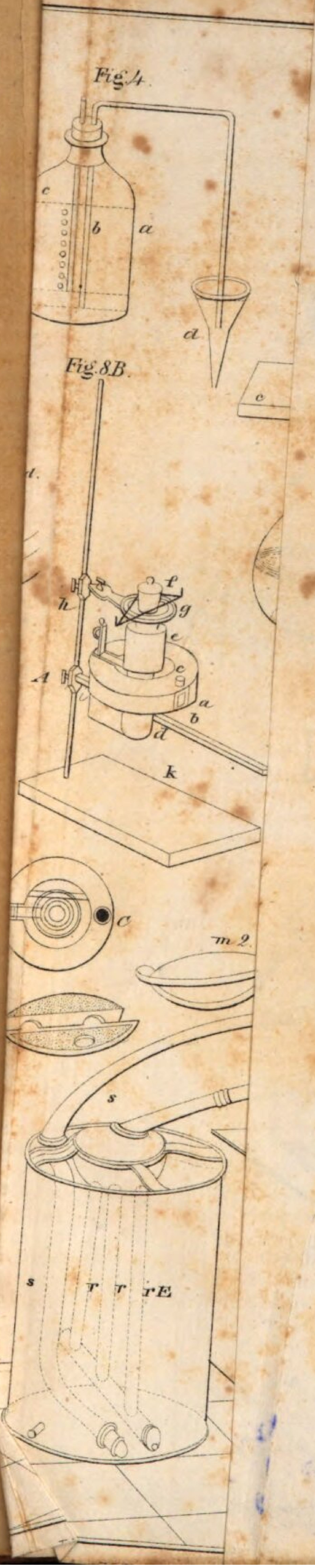
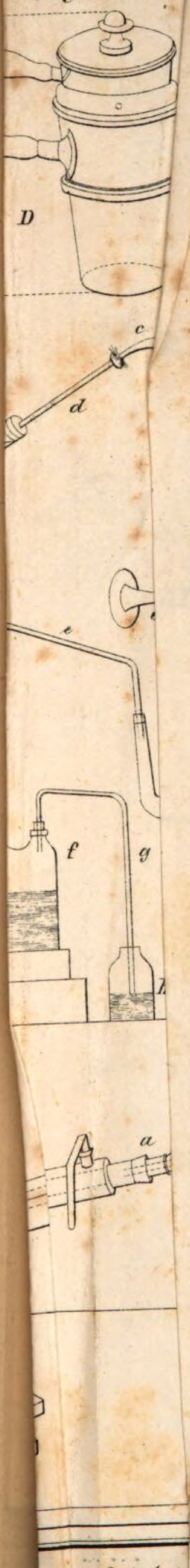

Fig.4.
c
b
a
d
Fig.8B.
c
d.
f
g
h
e
c
A
a
b
d
k
C
m 2.
s
s
T T TE

Fig. 13.




Lith. Anst.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Liebig, Justus <<von>>,

Handbuch der Chemie Mit Rücksicht auf Pharmacie; Als neue Bearbeitung des ersten Bandes von Geiger's Handbuch der Pharmacie

Bd.: 2

Heidelberg 1843

40.11515-2

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10702759-8